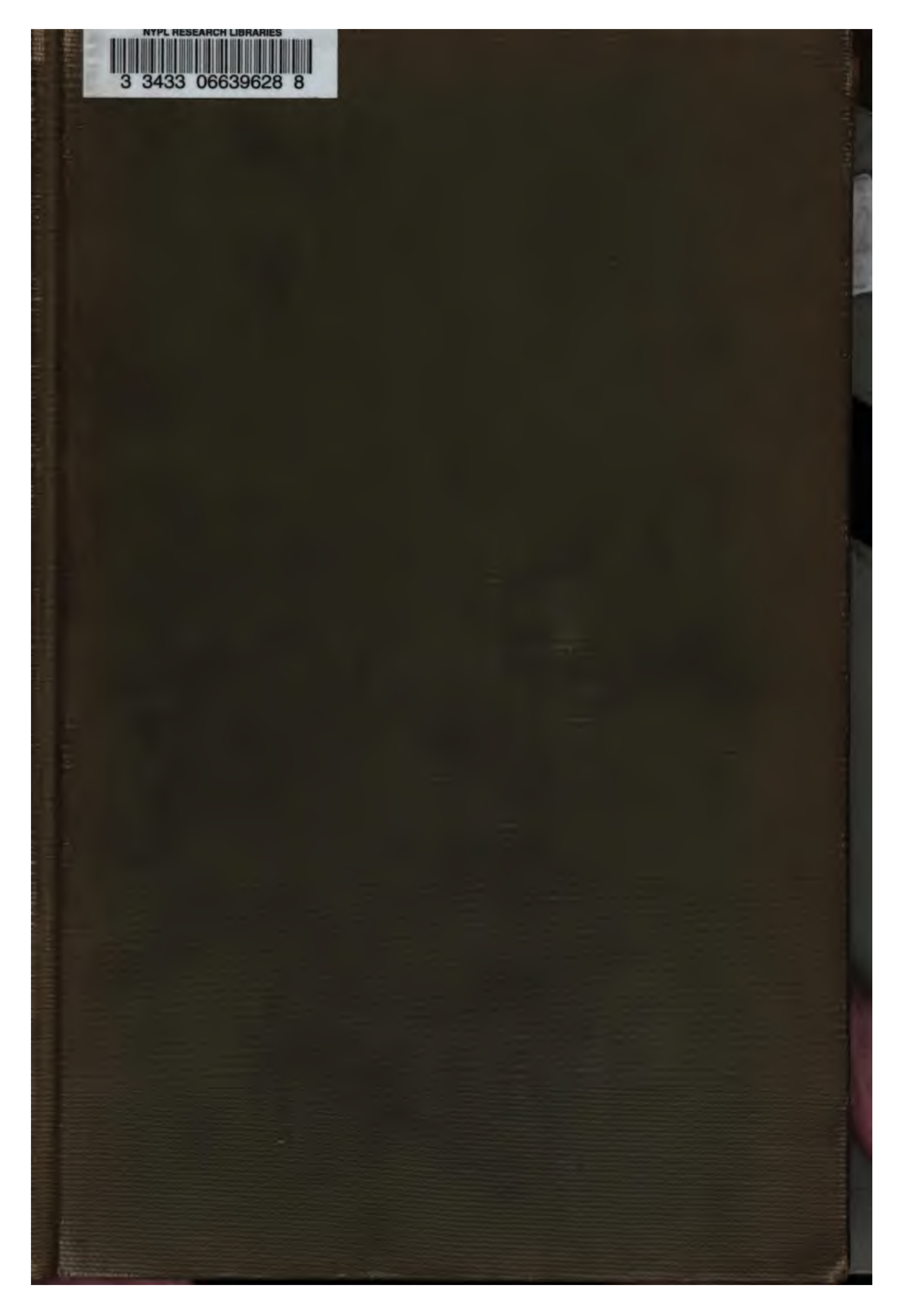
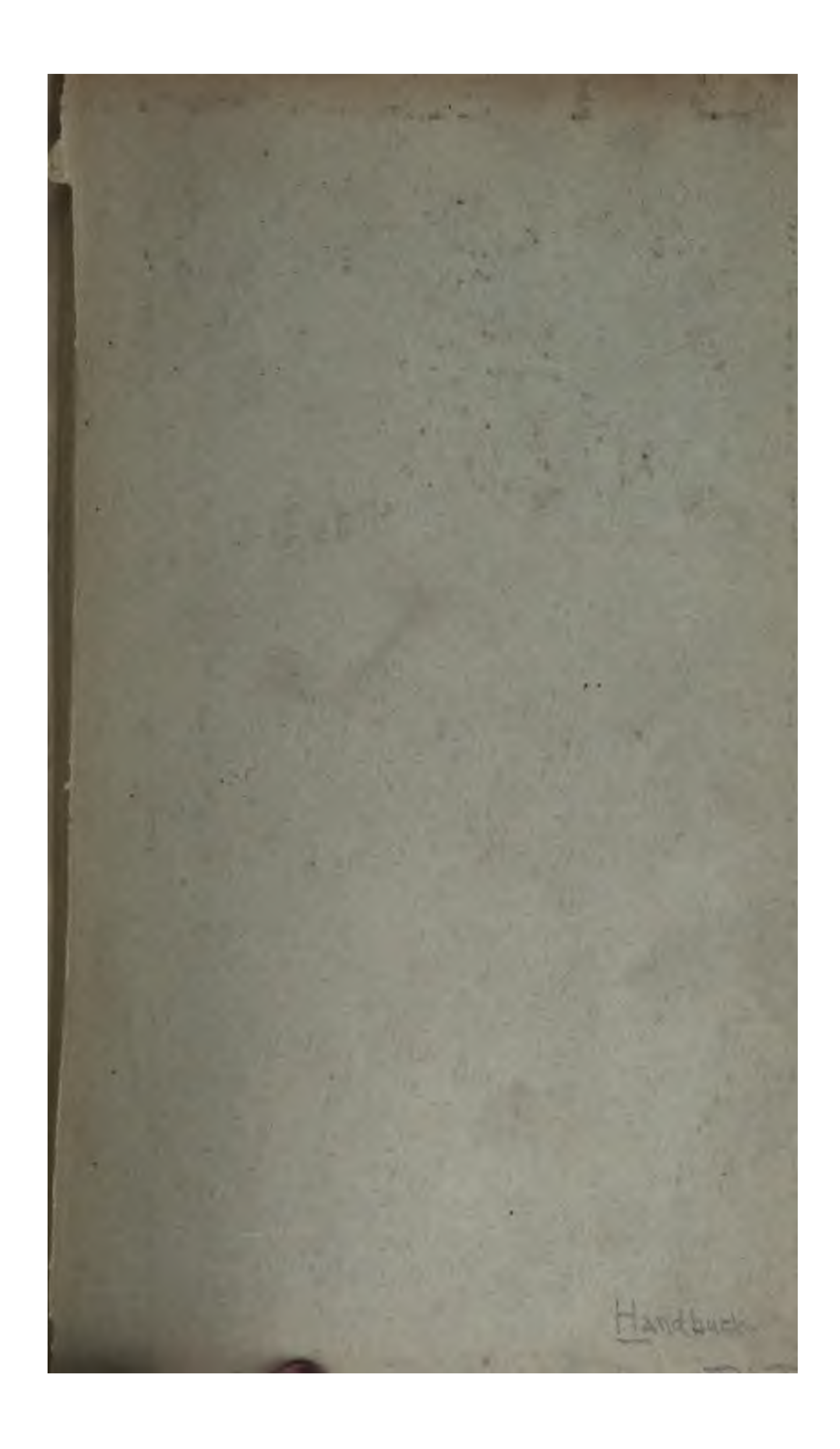
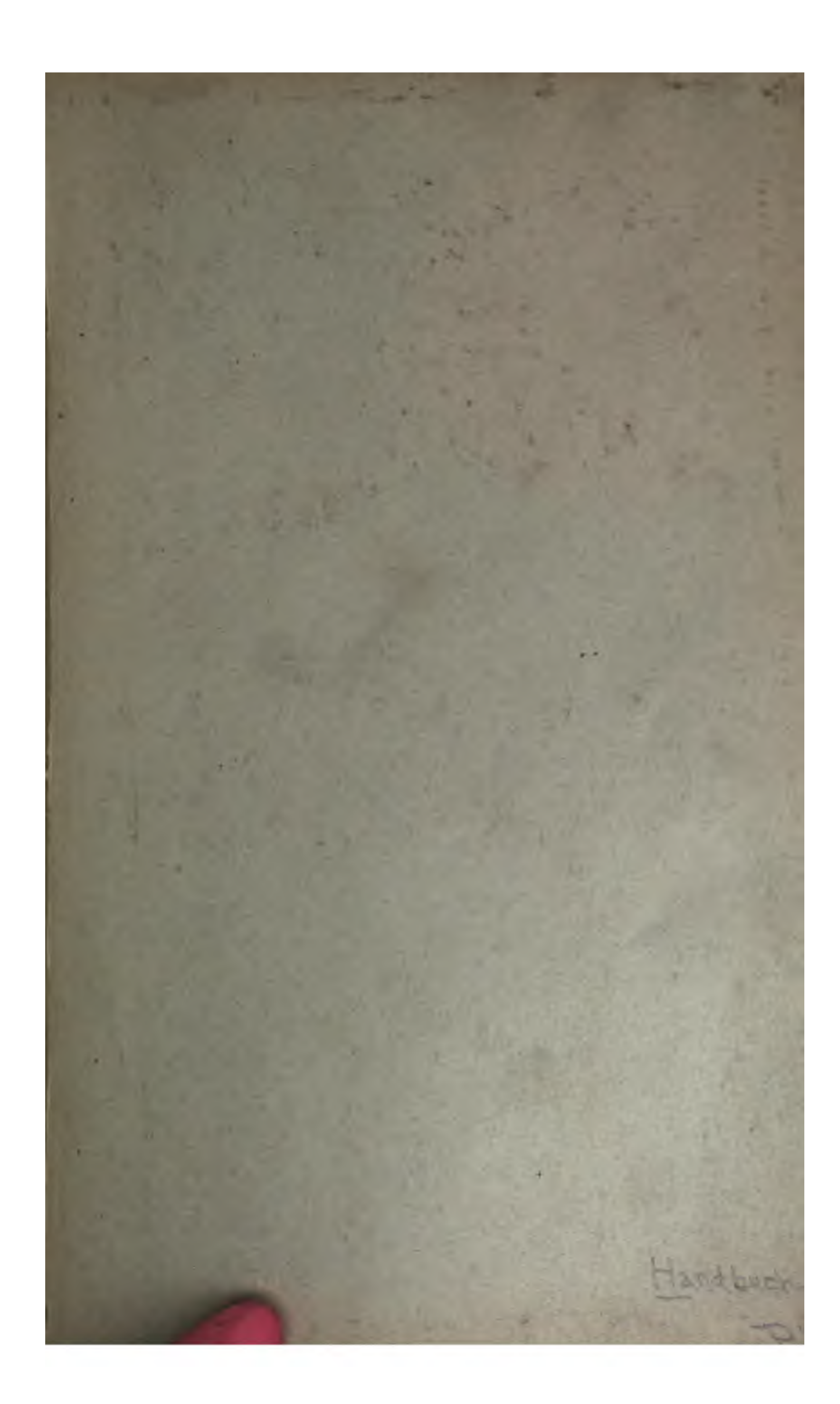

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06639628 8


Handbuch


Handbuch
PLD


Handbuch

HANDBUCH DER
ANGEWANDTEN PHYSIKALISCHEN CHEMIE
HERAUSGEGEBEN VON
PROF. DR. G. BREDIG

BAND V

KURZER ABRISS
DER
SPEKTROSKOPIE UND KOLORIMETRIE

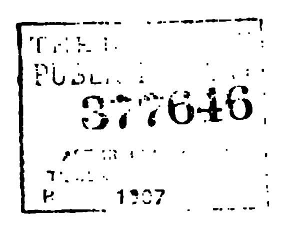
VON

DR. EMIL BAUR
A. O. PROFESSOR AN DER HERZOGLICH TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN BRAUNSCHWEIG

MIT 29 ABBILDUNGEN IM TEXT



LEIPZIG 1907
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH



HANDBUCH
DER
ANGEWANDTEN PHYSIKALISCHEN CHEMIE

IN EINZELDARSTELLUNGEN

UNTER MITWIRKUNG VON

Prof. Dr. R. ABEGG-BRESLAU, Prof. Dr. E. BAUR-BRAUNSCHWEIG, Dr. W. BÖTTGER-LEIPZIG Prof. Dr. G. BRUNI-PARMA, Dr. H. BRUNSWIG-NEU-BABELSBERG, Prof. Dr. E. COHEN-UTRECHT Prof. Dr. C. DOELTER-GRAZ, Prof. Dr. F. DOLEZALEK-GÖTTINGEN, Dr. ALEX. FINDLAY BIRMINGHAM, Prof. Dr. F. FOERSTER-DRESDEN, Prof. Dr. H. GOLDSCHMIDT-KRISTIANIA, Prof. Dr F. HABER-KARLSRUHE, Dr. M. HERSCHKOWITSCH-JENA, Prof. Dr. L. HOLBORN-CHARLOTTENBURG, Regierungsrat A. v. IHERING-BERLIN, Dr. K. KNÜPFFER-SCHLÜSSELBURG, Dr. TH. KOERNER IN SUMATRA UND Dr. A. MÜLLER-FÜRSTENWALDE, Prof. Dr. J. P. KUENEN-DUNDEE, Dr. W LENZ-BERLIN, Prof. Dr. C. UND Dr. FR. LINDE-MÜNCHEN, Prof. Dr. R. LORENZ-ZÜRICH, Prof. Dr W. MEYERHOFFER †-BERLIN, Prof. Dr. V. ROTHMUND-PRAG, Prof. Dr. K. SCHAUM-MARBURG

HERAUSGEGEBEN
VON
DR. GEORG BREDIG
A. O. PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT HEIDELBERG

Band V:

KURZER ABRISS
DER SPEKTROSKOPIE UND KOLORIMETRIE

VON

Prof. Dr. EMIL BAUR

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
1907

KURZER ABRISS

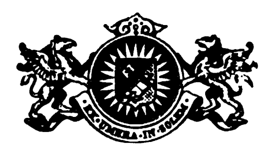
DER

SPEKTROSKOPIE UND KOLORIMETRIE

VON

DR. EMIL BAUR
A. O. PROFESSOR AN DER HERZOGLICH TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN BRAUNSCHWEIG

MIT 29 ABBILDUNGEN IM TEXT



LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
1907

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Vorbemerkung.

Nachfolgende Darstellung ist mit Rücksicht auf diejenigen Seiten der Spektroskopie verfaßt, welche für den Chemiker von Bedeutung sind. In knapper Form soll sie diesem eine Orientierung in dem vielfach verzweigten Gebiet der Spektroskopie verschaffen. Danach richtet sich Wahl und Ordnung des Stoffes.

Die Interessen des Chemikers an der Spektroskopie sind mannigfaltig. Eine ganze Reihe von Grundstoffen wurden durch dieselbe entdeckt, bei den Arbeiten im Gebiete der inaktiven Gase und der seltenen Erden ist sie von beständigem und unersetzlichem Gebrauch, sie liefert Verfahren zur Erkennung und Messung farbiger Stoffe, sie trägt bei zur Einsicht in die Struktur organischer Verbindungen, in die Konstitution der Lösungen, in die Chemie der extrem hohen Temperaturen, sie bringt Nachricht von der chemischen Zusammensetzung der Himmelskörper, sie ermöglicht optische Temperaturbestimmungen, sie ist die Vorschule zur Behandlung photochemischer Probleme und sie dringt am weitesten vor in der Frage nach der letzten und innersten Beschaffenheit der Materie.

Dr. Emil Baur.

Inhaltsübersicht.

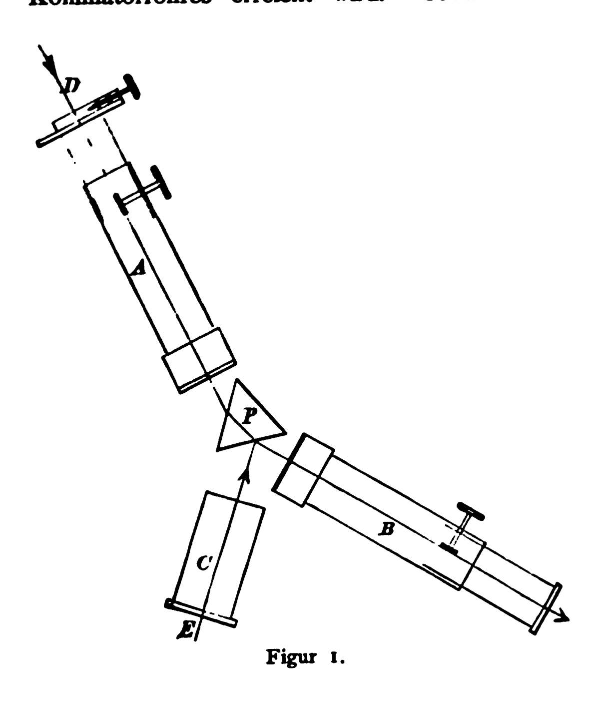
§ 1. Der Spektralapparat.

Die Untersuchung des von den Körpern ausgesandten und verschluckten Lichtes, das im allgemeinen aus Strahlen verschiedener Periode besteht, macht Vorrichtungen erforderlich, welche dasselbe in Strahlen einheitlicher Perioden zerlegen. Solche Apparate heißen Spektroskope; die durch sie bewirkte Auflösung oder Dispersion des Lichtes in eine Reihe von Strahlen verschiedener Brechbarkeit heißt Spektrum. Je nach der Größe der spektralen Zerlegung, die man erreichen will, sind die Mittel, mit denen sie hervorgebracht wird, verschieden zu wählen. Für den Chemiker liegt der nächste Zweck spektroskopischer Untersuchung in der Erkennung von Stoffen an ihrem Spektrum, in der Spektralanalyse. Hierfür genügen Apparate mit mäßiger Dispersion, wie sie hervorgebracht wird durch prismatische Gläser und Kristalle oder durch Flüssigkeiten von hohem Brechungsvermögen, wie Schwefelkohlenstoff oder Monobromnaphtalin, die in hohlen prismatischen Glasgefäßen eingeschlossen sind. Wir beschränken uns hier auf die Beschreibung der Prismenapparate, die seit KIRCHHOFF und BUNSEN in die Laboratoriumpraxis eingeführt sind.

Die Einrichtung des Spektralapparates von KIRCHHOFF und BUNSEN ist die folgende: Auf einem festen Fuße ist eine Platte befestigt, welche zur Aufstellung eines Glasprismas dient. Außerdem trägt der Fuß drei Röhren, welche um eine senkrechte Achse drehbar sind. Die erste der Röhren trägt vorn einen Deckel, der mit einer spaltförmigen Öffnung versehen ist, am anderen Ende befindet sich eine Linse, deren Brennweite gleich der Länge der Röhre ist. Durch die Linse werden die Strahlen, welche durch den Spalt eintreten, parallel gemacht. Dies Rohr heißt Kollimatorrohr. Das zweite Rohr ist ein achromatisches Fernrohr, das dritte enthält vorn eine Skala auf einer Glasplatte; auf der anderen Seite eine Linse in Brennweite von der Skala. Der Gang der Strahlen ist aus Figur 1 ersichtlich. *D* ist der Spalt, *A* das Kollimatorrohr, *P* das Prisma, *B* das Fernrohr. Das Prisma ist so aufgestellt, daß für Licht mittlerer Wellenlänge, z. B. für gelbes Natriumlicht, das Minimum der Ablenkung besteht. Das Fernrohr *B* ist so einzustellen, daß ein sehr entfernter Gegenstand (der Mond) scharf gesehen wird. *C* ist das Skalenrohr mit der Skala *E*. Diese wird durch eine Lampe beleuchtet. Das Rohr *C* ist so gestellt, daß die von ihm auf das Prisma fallenden Strahlen an letzterem reflektiert und in das Fernrohr geworfen werden, so daß der Beobachter zugleich mit dem Spektrum des von *D* kommenden Lichtes die Skala wahrnimmt und so die Orte im Spektrum zählen kann.

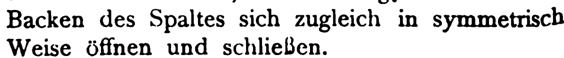
Das Spektrum besteht aus den nebeneinanderliegenden, monochromatischen Bildern des Spaltes und kommt bekanntlich dadurch zustande, daß die Brechbarkeit der Prismensubstanz für Licht verschiedener Farbe verschieden ist. Sie nimmt von Rot nach Violett zu, jedoch nicht proportional der Wellenlänge,

sondern bei Gläsern im allgemeinen stärker im Violett als im Rot. Das Spektrum ist um so reiner, je weniger die vom Licht benachbarter Wellenlängen erzeugter Spaltbilder mit ihren Rändern übereinandergreifen. Dazu ist zunächst nötig, daß das auf das Prisma auffallende Licht parallel sei, was durch die Linse des Kollimatorrohres erreicht wird. Sodann ist die Reinheit um so größer, je schmäler der Spalt und je größer die Dispersion ist. Sehr schmale Spalte stellt man her, indem man mit dem Rasiermesser in einen Silberspiegel, der auf einer Glasplatte niedergeschlagen ist, einen Schnitt macht.[1] Auch ein scharfer, gerader Schnitt in Stanniolpapier liefert einen feinen Spalt. Zur Vergrößerung der Dispersion muß man brechende Prismen in mehrfacher Anzahl verwenden. Hierbei kommt man jedoch bald an die Grenze des technisch Möglichen wegen der Lichtabsorption in den Glaskörpern und wegen der zunehmenden Unhandlichkeit und Kostspieligkeit der Apparate. Für sehr große Dispersion bedient man sich daher einer ganz anderen Methode, nämlich der spektralen Zerlegung des Lichtes durch Gitter.

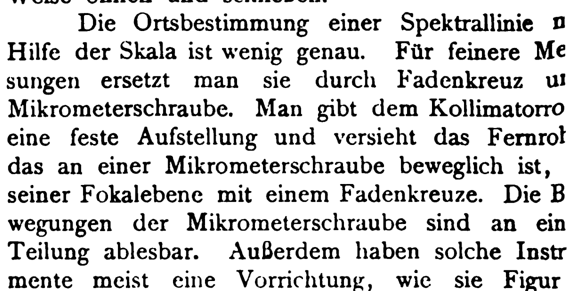


Figur 1.

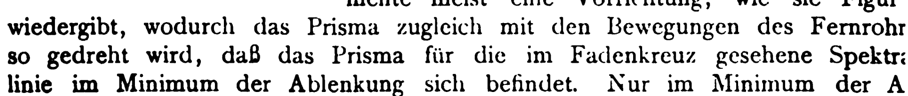
An den meisten Spektralapparaten kann die Spaltbreite durch Drehen einer Schraube verändert werden, die an dem aus zwei beweglichen Stahlschneiden gefertigten Spalte angebracht ist. Verschiebt sich dabei nur eine Backe der Schraube, so verbreitert sich das Spaltbild einseitig. Bei der Ortsbestimmung einer Spektrallinie ist es aber bequem, für deren Mitte die Ablesung zu machen. Damit nun diese bei der Verbreiterung des Spaltes sich nicht verrücke, ist es nötig, daß die beiden Backen des Spaltes sich zugleich in symmetrischer Weise öffnen und schließen.



Die Ortsbestimmung einer Spektrallinie mit Hilfe der Skala ist wenig genau. Für feinere Messungen ersetzt man sie durch Fadenkreuz und Mikrometerschraube. Man gibt dem Kollimatorrohr eine feste Aufstellung und versieht das Fernrohr, das an einer Mikrometerschraube beweglich ist, in seiner Fokalebene mit einem Fadenkreuze. Die Bewegungen der Mikrometerschraube sind an einer Teilung ablesbar. Außerdem haben solche Instrumente meist eine Vorrichtung, wie sie Figur 2 wiedergibt, wodurch das Prisma zugleich mit den Bewegungen des Fernrohrs so gedreht wird, daß das Prisma für die im Fadenkreuz gesehene Spektrallinie im Minimum der Ablenkung sich befindet. Nur im Minimum der A



Figur 2.



[1] FRITSCH, Spaltvorrichtung am Spektralapparat, Physikal. Zeitschr. 1. 545. 1900.

lenkung sind benachbarte Teile des Spektrums gleichzeitig scharf einstellbar. Das Prisma P steht zu diesem Zweck auf einem drehbaren Tisch, der mit einem Arm D versehen ist. In einem Schlitz desselben bewegt sich ein Zapfen, der zwei gleichlange Stangen vereinigt, die in A und B beweglich an dem Kollimatorrohr C und an dem Fernrohr F enden. Bei Bewegung des Fernrohres dreht sich P um den halben Winkelbetrag, wodurch die verlangte Minimumstellung erreicht wird.

Die Einstellung des Fadenkreuzes auf eine zu messende Spektrallinie ist oft durch die Dunkelheit des Gesichtsfeldes erschwert. Dieses Hindernis läßt sich meist so überwinden, daß man das Gesichtsfeld durch ein kontinuierliches Spektrum von passend geringer Helligkeit aufhellt. Man erzeugt dasselbe, indem man Licht von einer kleinen Lampe zugleich mit den Strahlen der zu untersuchenden Lichtquelle in den Apparat eintreten läßt.

Wenn eine Spektrallinie auf das Minimum der Ablenkung eingestellt wird, so kann man aus dem an einem Teilkreis abzulesenden Ablenkungswinkel D des Lichtstrahles und dem brechenden Winkel g des Prismas zunächst den Brechungsexponenten n für die betreffende Strahlenart berechnen nach der Formel:

$$n = \frac{\sin \frac{g + D}{2}}{\sin \frac{g}{2}} ,$$

und hieraus nach der Dispersionsformel von CAUCHY:

$$n = a + \frac{B}{\lambda^2}$$

die Wellenlänge λ der Spektrallinie berechnen. Zuvor müssen die Konstanten a und B des Prismas ermittelt werden durch Bestimmung von n für zwei Lichtarten bekannter Wellenlänge. Instrumente, welche für diese spezielle Art der Handhabung eingerichtet sind, heißen Spektrometer.

Die an Skala oder Mikrometerschraube oder Teilkreis gemachten Ablesungen müssen, um mit Angaben in der Literatur verglichen zu werden, in Wellenlängen umgerechnet werden; der Apparat muß auf Wellenlängen geeicht werden. Dies geschieht so, daß für Licht bekannter Wellenlängen die entsprechenden Ablesungen gemacht werden. Dann trägt man die Skalenteile als Abszissen und die Wellenlängen als Ordinaten in Millimeterpapier ein und verbindet die erhaltenen Punkte durch eine Kurve. Als bekannte Wellenlängen dienen am besten die FRAUNHOFERschen Linien des Sonnenspektrums oder, an ihrer Statt, einige Linien leuchtender Salzdämpfe in der Bunsenflamme. Die im einen und anderen Falle zu benutzenden Wellenlängen (in milliontel Millimeter: $\mu\mu$) sind:

FRAUNHOFERsche Linien:

A (Luft)	760,4 $\mu\mu$	b_1 (Magnesium)	517,84 $\mu\mu$
B (Luft)	686,74 $\mu\mu$	b_4 (Eisen)	516,77 $\mu\mu$
C (Wasserstoff)	656,30 $\mu\mu$	F (Wasserstoff)	486,15 $\mu\mu$
D_1 (Natrium)	589,62 $\mu\mu$	G (Eisen)	430,80 $\mu\mu$
D_2 (Natrium)	589,02 $\mu\mu$	h (Wasserstoff)	410,20 $\mu\mu$
E (Eisen)	526,97 $\mu\mu$	H (Calcium)	396,86 $\mu\mu$
		K (Calcium)	393,38 $\mu\mu$

Wellenlängen gebräuchlicher Lichtarten:

Kalium α	766,9 $\mu\mu$	(rot)	Wasserstoff	α = 656,3 $\mu\mu$		
Lithium α	670,8 $\mu\mu$			β = 486,1 $\mu\mu$		
Natrium D_1	589,6 $\mu\mu$	(gelb)		γ = 434,0 $\mu\mu$.		
Natrium D_2	589,0 $\mu\mu$			δ = 410,2 $\mu\mu$		
Thallium	535,1 $\mu\mu$	(grün)	Quecksilber	615,2 (rot)	491,6	(bl
Strontium δ	460,7 $\mu\mu$	(blau)		579,0 (gelb)	435,9	
Kalium β	404,4 $\mu\mu$	(violett)		576,9	407,8	(vic
				546,1 (grün)	404,7	

Die Linien des Wasserstoffes und Quecksilbers werden in Vakuumr unter dem Einfluß elektrischer Entladungen beobachtet (näheres über die richtungen siehe § 4).

Das Zeichen $\mu\mu$ bedeutet milliontel Millimeter. An Stelle dieser E wird in der Spektroskopie vielfach eine zehnmal kleinere verwendet, die „ STRÖM-Einheit", mit *A. E.* bezeichnet ($= 10^{-8}$ cm).

Für Messungen von größerer Genauigkeit als 1 *A. E.* ist die Eich kurve unzulänglich. Man bewerkstelligt die Messung dann so, daß man ein vor dem Spalt des Spektroskopes angebrachtes kleines Reflexionsprism der Seite her Sonnen- (oder Himmels-) Licht in den Apparat eintreten läß so über dem zu messenden Spektrum das Sonnenspektrum zu sehen. Man dann den Abstand einer Spektrallinie von den beiderseits benachbarten FR HOFERschen Linien, deren Wellenlängen aus dem ANGSTRÖMschen, oder aus dem jetzt allein maßgeblichen ROWLANDschen[1] Sonnenatlas zu entne sind, und interpoliert geradlinig.

Statt des Sonnenspektrums kann man auch das Funken- oder Bogen trum eines gut bekannten Metalles, etwa von Eisen, Kupfer oder Cadmiur nutzen. Der Standard von Wellenlängen, auf den man sich hier zu stütze ist von ROWLAND festgestellt und findet sich in KAYSER, Handbuch der troskopie,[2] Band I, p. 720—723, wiedergegeben.

Als Normale dienten ROWLAND die beiden gelben Emissionslinie Natriums mit den Wellenlängen: $D_1 = 589{,}0186\ \mu\mu$, $D_2 = 589{,}635\ \mu\mu$. MICHELSON[3] wurden als Normale Linien im Bogenspektrum des Cadmiums geschlagen mit den genauen Wellenlängen:

$$Cd\,1\ (\text{rot}) = 643{,}87422\ \mu\mu\ , \quad Cd\,4\ (\text{grün}) = 508{,}5824\ \mu\mu\ ,$$
$$Cd\,5\ (\text{blau}) = 479{,}99107\ \mu\mu\ .$$

Auf diese Zahlen stützen sich gegenwärtig sämtliche übrigen Wellenlä angaben.

Das direkte Ausmessen eines Spektrums ist ein sehr mühsames Ges Gegenwärtig verfährt man immer so, daß man ein Spektrum zuerst photogra und darauf das photographische Negativ mikrometrisch ausmißt. Zur Aufn der Photographie entfernt man das Fernrohr des Spektroskops und brin dessen Stelle eine Kamera, deren Objektiv eine große Brennweite besitzt. empfindliche Platte muß sich in der Fokalebene des Objektives befinden. Prisma stellt man für den brechbarsten Teil des zu photographierenden trums in das Minimum der Ablenkung. Das entstehende Bild des Spek besteht nicht aus geraden Linien, sondern aus gekrümmten, die ihre ko

[1] H. A. ROWLAND, A preliminary table of solar spektrum wave-lengths. Chicago 1898. — Korrektionen hierzu siehe HARTMANN, Zeitschr. wiss. Photogr. **1.** 215. 1903; **2** 1904; sowie PEROT und FABRY, Ann. chim. phys. (8) **1.** 5 1904 und EBERHARDT, Ast Journ. **17** 141. 1903. — [2] Leipzig, Hirzel, 1900. — [3] Trav. et Mém. du bur. inter poids et mesures. **11.** 1895.

Seite dem violetten Ende zukehren. Diese Konkavität ist um so größer, je kleiner die Brennweite des Objektives und je größer der brechende Winkel des Prismas ist.

Durch die Photographie wird namentlich der ultraviolette Teil des Spektrums zugänglich, welcher gerade der wichtigste ist wegen des Linienreichtums der elementaren Emissionsspektren im Ultraviolett. Zur Photographie des ultravioletten Spektrums sind Linsen und Prismen aus Quarz oder Flußspat zu verwenden, da Glas die ultravioletten Strahlen absorbiert. Mit der gewöhnlichen Bromsilbergelatine-Trockenplatte kann das Spektrum zwischen den Grenzen $\lambda\,470$ und $\lambda\,220\,\mu\mu$ photographiert werden. Für längere Wellenlängen nimmt die Empfindlichkeit des Bromsilbers sehr stark ab, so daß sie nur bei sehr langer Exposition wirken. Für das Gebiet der längeren Wellen sind daher an Stelle der gewöhnlichen Trockenplatten die durch Zusatz von Farbstoff sensibilierten zu verwenden. Für das Gebiet der sichtbaren Strahlen ($\lambda\,770 - \lambda\,360$) sind solche im Handel zu haben, als sogenannte „orthochromatische Platten“.[1] Über das sichtbare Gebiet hinaus lassen sich die Platten sensibilieren bis etwa $\lambda\,900\,\mu\mu$ durch Baden der Platte in Nigrosin, Cyanin, Alizarinblau *S*.[2] Für das sichtbare Gebiet gelten als wichtigste Sensibilatoren Erythrosin, Cyanin, Chinolinrot, Acridin und Äthylrot.[3]

Nach ABNEY[4] ist ein weiteres Vordringen in das Gebiet der ultraroten Strahlen auf photographischem Wege möglich durch besondere Präparation einer sehr grobkörnigen Bromsilberemulsion, welche rot absorbiert und daher blau durchsichtig ist, im Gegensatz zum gewöhnlichen Bromsilber, das blau absorbiert und orangerot durchsichtig ist. Mit dieser Emulsion konnte ABNEY das Sonnenspektrum und Absorptionsspektren bis zu $\lambda\;2\,\mu$ photographieren. Doch ist die Herstellung dieser Emulsion sehr schwierig, so daß sie bis jetzt noch nicht allgemeiner verwendbar wurde.

Um im Ultraviolett über $\lambda\;220\,\mu\mu$ vorzudringen, muß man die Gelatine und auch die Luft ausschalten, welche beide die kürzesten Wellen stark absorbieren. Man muß also im Vakuum photographieren und Platten verwenden, welche bindemittelfrei sind. Auf diese Weise ist es V. SCHUMANN[5] gelungen, bis zu $\lambda\;160\,\mu\mu$ die Emission des Wasserstoffs, der Luft, des Kohlenoxyds und einer Anzahl Metalle zu photographieren. Es beansprucht dieses Gebiet der SCHUMANNschen Strahlen hohes Interesse, da sich daselbst die Emissionslinien in überaus großer Zahl zusammendrängen.

Das darüber hinausgehende Gebiet noch kürzerer Wellen hat wohl geringere Bedeutung, da dieselben auch für die höchsten zugänglichen Temperaturen nur sehr geringe Stärke besitzen.

Nach der Seite der langen Wellen läßt sich die Emission der Körper über $1\,\mu$ hinaus verfolgen, wenn man an die Stelle der photographischen Fixierung die Messung mit dem Bolometer (s. § 3) setzt. Da Glas längere Wellen als $3\,\mu$ zu stark absorbiert, so muß man zur Erzeugung des äußersten ultraroten Spektrums andere Stoffe zur Herstellung des brechenden Prismas verwenden; geeignet sind nur Steinsalz, Sylvin und Flußspat. Die mit diesen Stoffen entworfenen Spektren reichen etwa bis $9\,\mu$. Längere Wellen werden auch von ihnen nicht mehr durchgelassen, sondern zum Teil absorbiert, zum Teil reflektiert. Um Spektren von noch längeren Wellen zu erhalten, kann man nun aber nach RUBENS gerade Gebrauch machen von der selektiven Reflexion langer Wellen an Sylvin, Steinsalz

---

[1] Von PERUTZ, SCHLEUSSNER, LUMIÈRE u. a. hergestellt. — [2] Vergl. LEHMANN, DRUDES Ann. **7.** 633. 1901. — [3] Vergl. A. v. HÜBL, EDERS Jahrbuch f. Photographie. **2.** 168. 1897. — MIETHE, Phot. Korr. 1903, p. 385. — EDERS Jahrbuch f. Photographie. **18.** 384. 1904. — [4] Phil. Trans. **171.** II. 653. 1880; **177.** II. 457. 1886. — [5] Smithonian Contributions to knowledge. **29.** Wash. 1903. — DRUDES Ann. **5.** 349. 1901. — Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien. **102.** II. 415, 625, 994. 1893.

und Flußspat. Man läßt Licht auf Platten aus diesen Stoffen fallen und zer das nach mehrmaliger Reflexion übrigbleibende Licht (die „Reststrahlen") Gittern. So erhält man infrarote Spektren, deren Wellenlängen bis etwa 60 μ 0,06 mm reichen.[1] Man steht damit ziemlich an der Grenze des Meßbaren, längere Wellen auch bei den höchsten Temperaturen nur noch mit äußerst ringer Stärke ausgesandt werden.

Danach umfaßt die Spektroskopie gegenwärtig den Bereich der Wellen 6×10^{-3} cm bis 15×10^{-6} cm.

Um einzelne Gebiete des Spektrums gesondert untersuchen zu könn bedient man sich geeigneter Absorptionsmittel als Strahlenfilter. Um Ultravio abzublenden, dient Lösung von Chininsulfat, um das sichtbare Spektrum zublenden und Ultraviolett durchzulassen, ist Nitrosodimethylanilin zu empfehle den blauen Teil des Spektrums (bis 480 μμ herauf) absorbiert Pikrinsäure; roten Teil (bis 474 μμ herab) absorbiert Kobaltglas in Verbindung mit Chi sulfat (dieses absorbiert von 388 μμ abwärts).[3]

Anstatt durch Prismen können Spektren durch Gitter erzeugt werd Eigentlich sind die Gitterspektren für die Spektroskopie wichtiger, als die Prism spektren, da sowohl die Kenntnis von der Wellenlänge der Lichtarten in let Linie überhaupt auf der Ausmessung von Gitterspektren beruht, als auch wegen, weil die Gitter viel stärkere Dispersion zulassen, als mit Prismen erreicht werden kann, so daß die Bestimmung der Wellenlänge der Spektrallir durch Gitterspektren um mehrere Stellen genauer ausgeführt werden kann, mit Prismenspektren. Dies gilt namentlich von den großen Konkavgittern, wel ROWLAND hergestellt hat. Allein für die Zwecke des Chemikers kommen dielben seltener in Betracht wegen ihrer geringeren Lichtstärke, so daß we der Handhabung und der Aufstellung der reflektierenden Konkavgitter auf ausführlichen einschlägigen Werke[4] verwiesen werden muß. Kleinere ebene Tr missionsgitter (Kollodionabzüge von ROWLANDschen Originalgittern nach TH finden neuerdings mehr Verwendung in Spektralapparaten an Stelle von Prisn namentlich dann, wenn der Apparat zugleich mit photographischer Einricht versehen ist. Spektralphotographien von Gittern haben den großen Vorteil, die Ablenkung jedes Strahles proportional seiner Wellenlänge ist, so daß mikrometrische Ausmessung des Spektrums sofort alle Wellenlängen ergibt, w man nur zwei Spektrallinien von bekannter Wellenlänge auf das Photogra gebracht hat.

Gitter werden hergestellt, indem man in Platten aus Glas oder (für flexionsgitter) aus Metall mit einer feinen Teilmaschine eine möglichst große feinster paralleler Linien in gleichen, möglichst geringen Abständen einritzt. großen ROWLANDschen, auf konkaver und spiegelnder Fläche eingeritzten G zeichnen sich außer durch die enorme Zahl der Linien noch dadurch aus, sie die Eigenschaften eines Hohlspiegels mit denen eines Gitters verbinden daher reelle Bilder der von ihnen erzeugten Spektren entwerfen. Bringt man photographische Platte in die Bildebene, so erhält man Spektralaufnahmen u völliger Vermeidung von Linsen, die daher frei sind von allen Verzeichnun die von diesen herrühren könnten. Alle neueren, größeren Untersuchungen die Emissionsspektra der Elemente und über das Spektrum der Sonne sind ROWLANDschen Konkavgittern ausgeführt (ROWLAND, KAYSER und RUNGE, HAS BERG, EDER und VALENTA, EXNER und HASCHEK).

In neuerer Zeit ist die auflösende Kraft der Gitter noch übertroffen wo

---

[1] RUBENS u. ASCHKINASS, WIED. Ann. 65. 241. 1898. — [2] R. W. WOOD, Ph Zt. 4. 337. 1903. — [3] J. HARTMANN, Sitz. Ber. Berl. Akad. 1905. 360; vergl. auch HARTM Zeitschr. wiss. Phot. 1903. 259. — LANDOLT, Ber. chem. Ges. 27. 2872. — [4] Siehe KA Handbuch der Spektroskopie, 1. 1900.

durch das „Stufengitter" („Echelon-Spektroskop") von MICHELSON[1] und durch das Interferometer von LUMMER.[2] Mit diesen Instrumenten, auf die hier nur verwiesen werden kann, lassen sich Wellenlängenunterschiede von $^1/_{100\,000}$ bis $^1/_{400\,000}$ ihres Wertes feststellen. Die Genauigkeit von Wellenlängenbestimmungen kann somit ungemein weit geführt werden.

Für die verschiedenen Zwecke der chemischen Spektralanalyse sind Apparate mit verschiedener Dispersion nötig. Für Funkenspektren braucht man große, für Absorptionsspektren geringe Dispersion und dementsprechend verschiedene Prismen oder Prismensätze. Für Betriebsanalysen werden die Spektroskope so konstruiert, daß Fernrohr und Kollimatorrohr in einer Richtung liegen. Das ganze Spektroskop hat dann die Gestalt einer Röhre, die bei der Beobachtung in der Hand gehalten oder an einem Stativ befestigt wird.[3] Man erreicht die gerade Durchsicht entweder durch eine Kombination von Crown- und Flintglasprismen, von denen die einen große Dispersion und geringe Ablenkung, die anderen kleine Dispersion und große Ablenkung haben, oder durch Spiegelung.

---

[1] Astrophys. Journ. **8.** 36. 1898. — Journ. de phys. (3) **8.** 305. 1899. — PEROT u. FABRY, Ann. chim. phys. (7) **16.** 1899. — [2] DRUDEs Ann. **10.** 457. 1903. — [3] Bezugsquelle: Firma Schmidt & Hänsch, Berlin S, 42.

§ 2. Das Gesetz von Kirchhoff und das S trum der Sonne.

Wir verstehen unter dem Emissionsvermögen eines Körpers bestimmte Wellenlänge λ und Temperatur T die Intensität seiner Strah diese Wellenlänge und Temperatur, in beliebiger Einheit gezählt. Un Absorptionsvermögen verstehen wir das Verhältnis der Intensität einem Körper absorbierten Strahlen zu derjenigen der auffallenden, ebe bestimmte Wellenlänge und Temperatur. Ist J_0 die Intensität des aufl Lichtes, J diejenige des durchgelassenen, so ist, wenn Reflexion ausges wird, $J_0 - J$ absorbiert worden, und das Absorptionsvermögen A stellt als $A = \frac{J_0 - J}{J_0}$. Die Größe A schwankt zwischen null und eins. W die auf einen beliebigen Körper auffallende Lichtstärke von bestimmter länge $J_0 = 1$ setzen, so können wir das Absorptionsvermögen auf folge ausdrücken. Ein Teil A des auffallenden Lichtes wird absorbiert, ein Teil D wird durchgelassen, und ein dritter Teil R wird zurückgewor ist nun:

$$A + D + R = 1 \quad .$$

Für Metalle, welche praktisch undurchsichtig sind, wird

$$A = 1 - R \quad ,$$

und für Gase, welche praktisch nichts reflektieren,

$$A = 1 - D \quad .$$

Wie ersichtlich, entspricht A der obigen Definition des Absorp mögens.

Nun besteht zwischen Emissions- und Absorptionsvermögen ein mentale Beziehung, welche für alle Körper gilt, und deren Entdeck wichtigste Grundlage der Spektroskopie wurde. Diese Beziehung e G. KIRCHHOFF[1] (1859). Sie lautet: Das Verhältnis zwischen dem sionsvermögen und dem Absorptionsvermögen ist für alle Kör derselben Temperatur dasselbe.

Heißt das Emissionsvermögen zweier Körper E und E' und ihr tionsvermögen für dieselbe Wellenlänge und Temperatur A und A', so

---

[1] G. KIRCHHOFF, Untersuchungen über das Sonnenspektrum und die Spe chemischen Elemente. OSTWALDS Klassiker, Nr. 100. Leipzig. 1898.

$$\frac{E}{A} = \frac{E'}{A'} = \text{konst.}$$

Die Bedeutung der Konstante tritt hervor, wenn wir berücksichtigen, daß das Absorptionsvermögen des vollkommen schwarzen Körpers, d. h. eines Körpers, der alle auf ihn fallenden Strahlen völlig absorbiert und nichts durchläßt oder zurückwirft, der Definition gemäß gleich eins zu setzen ist. Nennen wir nun e die Emission des schwarzen Körpers, so ergibt sich das Verhältnis von Emission und Absorption eines beliebigen Körpers $\frac{E}{A} = e$. Es ist danach das Verhältnis des Emissions- und Absorptionsvermögens aller Körper zahlenmäßig gleich dem Emissionsvermögen des schwarzen Körpers für dieselbe Temperatur und Wellenlänge.

Der Sinn dieser Aussage erhellt alsbald, wenn wir eine so dicke Masse eines Gases betrachten, daß vom auffallenden Licht von der betrachteten Wellenlänge nichts mehr durchgelassen wird. Dann muß die Emission dieser Gasmasse gleich der des schwarzen Körpers sein für die betrachtete Temperatur und Wellenlänge. Denn denken wir uns eine Gasmasse in parallele Schichten gleicher Dicke geteilt; jede Schicht des Gases strahlte E_1 aus und ihr Absorptionsvermögen sei A. Von der Emission E_1 der zweiten Schicht absorbiert die erste $E_1 A$, so daß aus der Tiefe der zweiten Schicht an die Oberfläche gelangt

$$E_1 - E_1 A = E_1 (1 - A) \quad .$$

Die dritte Schicht strahlt E_1 aus, davon läßt die zweite $E_1 (1 - A)$ durch und davon die vordere $E_1 (1 - A)(1 - A)$ usw. Die Summe des an die Oberfläche gelangenden und ausgestrahlten Lichtes E ergibt also:

$$E = E_1 [1 + (1 - A) + (1 - A)^2 + \ldots + (1 - A)^{n-1}] = E_1 \frac{(1 - A)^n - 1}{(1 - A) - 1}$$

$$= \frac{E_1}{A}\left[1 - (1 - A)^n\right] \quad .$$

Nun kann man, da A ein echter Bruch ist, $(1 - A)^n$ durch Vergrößerung von n, der Zahl der Schichten, der Null annähern, so daß wird: $E = \frac{E_1}{A}$. Das Verhältnis von Emissions- und Absorptionsvermögen soll aber nach KIRCHHOFF gleich der Emission des schwarzen Körpers sein, somit finden wir $E = e$. In der Tat nähert sich für die betrachtete sehr große Schichtdrüse des Gases dessen Absorptionsvermögen der Einheit, da ja das Gas in so dicker Schicht vorausgesetzt wurde, daß es (für die betrachtete Temperatur und Wellenlänge) undurchsichtig ist.

Um eine Vorstellung von der Strahlung e des schwarzen Körpers im KIRCHHOFFschen Sinne, kurzweg schwarze Strahlung genannt, zu gewinnen, betrachten wir einen von undurchsichtigen Wänden umschlossenen, z. B. kugelförmigen, Hohlraum, der nur eine kleine Öffnung besitzt und auf bestimmter Temperatur gehalten wird. Aus einem solchen Hohlraum gelangen Strahlen, welche durch die kleine Öffnung eintreten, im allgemeinen erst nach unendlich wiederholter Reflexion wieder nach außen, es wird also von der eintretenden Strahlung praktisch nichts reflektiert. Daher folgt, wegen $D = O$ und $R = O$, $A = 1$ und damit nach KIRCHHOFF $E = e$. D. h. im Inneren eines von undurchsichtigen Wänden umschlossenen Hohlraumes herrscht die Emission des schwarzen Körpers. Man bedient sich dieses Umstandes zur experimentellen Darstellung schwarzer Körper.

Die Betrachtung der strahlenden Gasmasse in großer Dicke, sowie die

des strahlenden Hohlraumes läßt erkennen, daß es zwar in der Definition lieg daß alle Körper die Emission e des schwarzen Körpers erreichen, wenn ma ihr Absorptionsvermögen bis zur Einheit anwachsen läßt. Das KIRCHHOFFsch Gesetz sagt aber mehr aus; es behauptet, daß unter allen Umständen Emissio und Absorption in einer und derselben Proportion zu einander stehen. KIRCH HOFF hat gezeigt, daß das Bestehen dieser Beziehung, welche individuelle stoff liche Eigenschaften einer für alle Stoffe gültigen Bedingung unterwirft, aus der Grundsatz der Thermodynamik folgt, wonach Wärme nicht von selbst auf höher Temperatur übergehen kann.

Ist nämlich ein strahlender Körper umgeben von einer schwarzen Hüll welche auf derselben Temperatur gehalten wird, so darf sich die Temperatu durch die gegenseitige Strahlung vom Körper nach der Hülle und umgekeh nicht ändern. Nun verliert der Körper Wärme durch seine Strahlung E. E gewinnt aber auch Wärme, indem er von der Strahlung e der schwarzen Hül den Bruchteil A absorbiert. Die Größe A stellt offenbar das eingangs definiert Absorptionsvermögen vor. Damit das Temperaturgleichgewicht nicht gestört werd muß sein:

$$E = e A \quad .$$

Andererseits strahlt die Hülle aus: e, sie erhält davon durch Reflexic zurück: $e - e A$ und außerdem die Strahlung E des Körpers; beides absorbie die Hülle vollständig. Wieder muß sein:

$$e - e A + E = e \quad ,$$

d. h.

$$\frac{E}{A} = e \quad ,$$

was zu beweisen war.

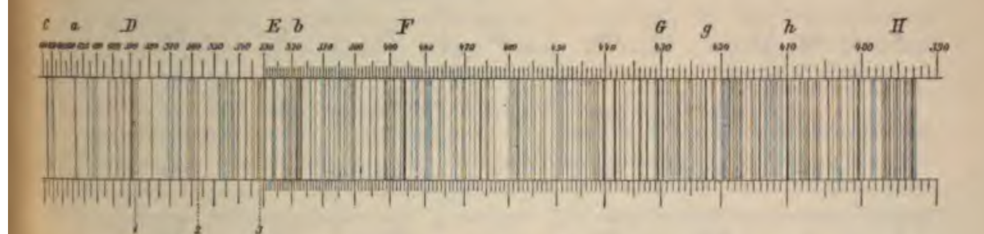
Unschwer ist zu erkennen, daß sich, in derselben Weise argumentierend, nac weisen läßt, daß diese Beziehung auch für jede einzelne emittierte und absorbier Wellenlänge gilt, nur wird das Gedankenexperiment verwickelter, indem KIRC HOFF dazu den vollkommen reflektierenden Hohlspiegel und, zur Erzeugung ein Spektrums, eine dünne, vollkommen diathermane Platte, welche die Farben dünn Blättchen zeigt, zu Hilfe nehmen muß.

Die nächste und wichtigste Folgerung aus dem KIRCHHOFFschen Sat besteht nun darin, daß jeder Körper gerade diejenigen Strahlen absorbiert, (er aussendet, und nur diese. Nun wird von glühenden elementaren Gasen, we sie nicht in zu großer Dichte vorhanden sind, nicht Licht aller möglichen, sonde nur einzelner Wellenlängen emittiert, sie liefern, wenn sie glühen, ein disko tinuierliches Spektrum, das aus einzelnen farbigen Linien besteht, die für jec Gas charakteristisch verschieden und in weitem Umfange unabhängig von (Temperatur sind. Bringen wir diese Tatsachen in Verknüpfung mit dem KIRC HOFFschen Gesetz, so finden wir eine höchst überraschende Deutung der dunkl Linien des Sonnenspektrums, der FRAUNHOFERschen Linien, jener Erscheinu von deren Aussehen im mäßig dispergierten Sonnenspektrum Figur 3 eine V(stellung vermitteln mag.

Läßt man das Licht eines glühenden festen Körpers, der ein kontinuierlicl Spektrum liefert, durch eine leuchtende Gasmasse von genügender Dicke gehen u untersucht es dann spektroskopisch, so kann dreierlei eintreten: Entweder (Emissionslinien des Gases sind heller als der kontinuierliche Grund des Spektrur dann muß die Temperatur des Gases höher als die der Lichtquelle sein, oder (Gaslinien sind ebenso hell, dann haben Gas und Lichtquelle gleiche Temperat wenn wir solche Schichtdicke des Gases voraussetzen, daß alles Licht der Lichtque von den Wellenlängen, die das Gas aussendet, absorbiert wird, oder die Gaslinien si

dunkler als der Grund des Spektrums, sie erscheinen als Absorptionslinien, dann ist die Temperatur niedriger als die der Lichtquelle. Diese letztere Erscheinung nennt man die Umkehrung einer Emissionslinie. Dies hat seinen Grund darin, daß vom Gas bei der niederen Temperatur Strahlen geringerer Intensität ausgesandt werden, als die Intensität derjenigen war, die von der Lichtquelle herkamen und auf ihrem Wege durch das Gas von diesem absorbiert wurden.

Die FRAUNHOFERschen Linien des Sonnenspektrums deuten demnach auf eine Atmosphäre glühender Dämpfe, die kälter ist als die darunter liegende



Figur 3.
Spektrum der Sonne bei mäßiger Dispersion.

C = Wasserstoff (λ 656
D = Natrium (λ 289)
E = Eisen (λ 527)
b = Magnesium (λ 518)
F = Wasserstoff (λ 486)
G = Eisen (λ 431)

h = Wasserstoff (λ 410)
H = Calcium (λ 397)

1 = Stelle der Heliumlinie (D_3 = λ 587,6)
2 = Stelle der Nordlichtlinie (Krypton = λ 557)
3 = Stelle der Coronalinie (= λ 532)

Schicht der Sonne (die Photosphäre), welche Licht mit kontinuierlichem Spektrum aussendet. Und man kann die chemische Natur dieser Dämpfe ermitteln, wenn man die Wellenlängen der FRAUNHOFERschen Linien mit denjenigen vergleicht, welche die glühenden Dämpfe der irdischen chemischen Elemente aussenden. Alle glühenden Dämpfe, deren Emissionslinien mit FRAUNHOFFRschen Linien übereinstimmende Wellenlänge haben, sind in der Sonnenatmosphäre als vorhanden zu betrachten. Das Sonnenspektrum mit seinen vielen tausend feiner Absorptionslinien ist zuerst von KIRCHHOFF, sodann von ANGSTRÖM und anderen und neuerdings von ROWLAND[1] genau durchgemessen worden. Der Vergleich mit den Spektren der irdischen Stoffe, die als leuchtende Gase im elektrischen Lichtbogen oder im elektrischen Induktionsfunken beobachtet werden, ergab, daß eine große Anzahl der irdischen Grundstoffe in der Sonnenatmosphäre enthalten ist. In der folgenden Tabelle der Elemente (angeordnet nach den Vorschlägen von ZENGHELIS) sind die fett gedruckten sicher in der „umkehrenden Schicht" der Sonne vorhanden, die kursiv gedruckten sind wegen wenig zahlreichen Koinzidenzen zweifelhaft, die gewöhnlich gedruckten nicht vorhanden oder (wegen mangelhafter Bekanntschaft mit den betreffenden elementaren Spektren) noch nicht identifiziert.

Durch die Linien der in der Tabelle fettgedruckten Elemente wird zwar nicht der Ursprung aller, aber doch des größten Teiles der Absorptionslinien der Sonne auf bekannte Elemente zurückgeführt. Naturgemäß erscheinen von den Emissionslinien der Metalle, die in ihren Bogen- oder Funkenspektren auftreten, im Sonnenspektrum im allgemeinen nur die stärkeren umgekehrt. Die Bedingung zur Umkehrung ist ja nur dann gegeben, wenn das Absorptionsvermögen des Dampfes für die betreffenden Wellenlängen genügend groß ist, um das aus den tieferen Schichten der Sonne kommende Licht geeignet zu schwächen.

---

[1] Preliminary table of solar spektrum wave-lenghts. Chicago. 1898. Abgedruckt in LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFFERs Tabellen. Tafel 188. 3. Aufl. Berlin. 1905.

Tabelle der Elemente nach dem periodischen System.

	0	I	II	III	IV	V	VI
1		**H**					
2	**He**	Li	*Be*	B	**C**	**N**	**O**
3	Ne	**Na**	**Mg**	**Al**	**Si**	P	S
4	Ar	*K*	**Ca**	Sc	**Ti**	**V**	**Cr**
5	—	**Cu**	**Zn**	Ga	Ge	As	Se
6	Kr	Rb	**Sr**	**Y**	**Zr**	**Nb**	**Mo**
7	—	**Ag**	**Cd**	Jn	**Sn**	Sb	Te
8	X	Cs	**Ba**	**La** **Ce** **Pr** **Nd**	—	—	—
9		—	—	Sa Gd Tb Er Tu Yb	—	*Ta*	*W*
10		Hg	—	Tl	*Pb*	Bi	—
11			Ra	—	*Th*	—	*U*

Wie man aus der Tabelle erkennt, fehlen in der umkehrenden Schic Sonne die Elemente mit hohem Atomgewicht; vielleicht weil ihre Dämpfe ihres hohen spezifischen Gewichtes in tieferen Schichten der Sonne angesa sind. Demnächst fällt das Fehlen der Metalloide auf. Man kann hier g machen, daß dieselben bei der Temperatur der Sonne in Verbindungen exis welche sehr endotherm sind und deren Spektra wir noch nicht kennen. Tats geht die Anwesenheit von Kohle und Stickstoff in der Sonne aus den Banden (l gruppen) des Cyans hervor, auch die Banden des sogen. „Swan"-Spektrun im Sonnenspektrum vorhanden, was auf Acetylen (oder verwandte Kohlenw stoffe) hindeutet. Der Theorie nach[1] sind in der Sonne gerade die stark thermen Verbindungen zu erwarten, also außer Cyan und Acetylen, Stick Chloroxyde, Chlor- und Jodstickstoff, der explosive Schwefelstickstoff, exp Phosphorwasserstoff, Ozon u. dgl. Wir kennen die Spektren dieser Verbinc

[1] OSTWALD, Grundriß der allgem. Chemie. 3. Aufl. 1899. p. 343 — G. BREDIG, der extremen Temperaturen, Physikal. Zeitschr. **2.** 1901. Es ist übrigens zu bemerken, nicht für alle endothermen Verbindungen ein Gebiet wirklicher Stabilität zu geben Z. B. ist Benzol bei keiner Temperatur beständig gegen Wasserstoff und Kohle. (Vergl. N Über die Berechnung chem. Gleichgewichte aus thermischen Messungen, Göttinger Nach 1906, Heft 1, p. 1). Auch Stickoxydul scheint bei allen Temperaturen unbeständig gegen Stickstoff und Sauerstoff, wie gegen Stickoxyd.

nicht; es steht zu vermuten, daß es „Bandenspektren" sein würden. Bandenspektren eignen sich aber schlecht zur Umkehrung, weil sie im allgemeinen weniger ausgeprägte Stellen bedeutender Emission und Absorption enthalten, so daß sie sich unter Umständen im Sonnenspektrum gar nicht bemerklich machen können. Übrigens muß man sich beim Fehlen der Metalloide im Sonnenspektrum daran erinnern, daß auch beim Verdampfen von Metallsalzen im elektrischen Bogen oder Funken die Metalloide nicht zur Lichtemission kommen, ein Umstand, der noch nicht genügend aufgeklärt ist, aber wohl mit dem Fehlen der Metalloidspektren in der Sonne zusammenhängt.

Außerhalb der „umkehrenden Schicht" der Sonne, in der Sonnenkorona bemerkt man eine eigentümliche grüne Linie, λ 531,59, welche mit irdischen Stoffen bis jetzt noch nicht identifiziert werden konnte. Sie heißt Coroniumlinie und deutet auf ein uns unbekanntes Element „Coronium" hin.

Die Umkehrung von Emissionslinien leuchtender Dämpfe im Laboratorium, war Gegenstand vielfacher experimenteller Untersuchungen, insbesondere von LIVEING und DEWAR.[1] Als Vorlesungsversuch läßt sich die Umkehrung bequem an der gelben Emissionslinie des Natriums (*D* des Sonnenspektrums) zeigen, wenn man dicht vor einer Bogenlampe etwas von dem Metall in einem eisernen Löffel in der Gebläseflamme verdampft und dahinter das Spektroskop aufstellt.

Ein besonderer Fall von Umkehr ist die sogen. „Selbstumkehr". Wenn man das Spektrum eines glühenden Metalldampfes in der Bogenlampe photographiert, so erhält man häufig gerade die stärksten Linien in Absorption oder so, daß der mittlere Teil der Linie dunkel ist und die Ränder hell. Dies kommt von der reichlichen Dampfentwickelung im Bogen her. Der Dampf verbreitet sich von der heißesten Stelle ausgehend ringsum und kühlt sich dabei ab. Diese kühlere Hülle absorbiert dann die Strahlen, die von der heißeren Mitte herkommen. Von der Selbstumkehr werden jedoch nur diejenigen Linien betroffen, für welche die kühlere Hülle noch ein genügendes Absorptionsvermögen besitzt.

Der KIRCHHOFFsche Satz ist unter der Voraussetzung abgeleitet, daß der emittierende und absorbierende Körper dieselbe Temperatur haben. Seine praktische Gültigkeit geht aber sehr viel weiter wegen der schon erwähnten bedeutenden Unveränderlichkeit des Spektrums eines Stoffes mit der Temperatur.

Als KIRCHHOFF und BUNSEN Natrium in verschieden heißen Flammen, nämlich des Schwefels, des Schwefelkohlenstoffs, des wasserhaltigen Alkohols, des Bunsenbrenners, des Kohlenoxyds, des Wasserstoffs und des Knallgasgebläses, sodann im elektrischen Lichtbogen und im Induktionsfunken verdampften, fanden sie, daß die gelbe Emissionslinie des Natriums (589 $\mu\mu$) ihre Wellenlänge dabei nicht ändert. Nur treten in der höheren Temperatur des Lichtbogens und des Funkens, namentlich nach der Seite der kürzeren Wellenlängen, noch Linien hinzu, die in den kühleren Flammen wegen zu großer Lichtschwäche nicht gesehen werden. Ebenso liegen die Absorptionsbanden der kalten Kohlensäure fast an der nämlichen Stelle wie die Emissionsbanden der erhitzten.[2] Wasser gibt sogar als Flüssigkeit und als Eis dieselben Absorptionsbanden, die der erhitzte Wasserdampf emittiert.[3]

Eine zweite theoretische Grenze des KIRCHHOFFschen Satzes liegt darin, daß er unter der Voraussetzung abgeleitet ist, daß der strahlende Körper „die Eigenschaft besitzt, weder durch die Strahlen, die er aussendet oder absorbiert, noch durch andere Einflüsse, denen er ausgesetzt ist, irgend eine Veränderung zu erleiden, wenn seine Temperatur durch Zuführung oder Entziehung von Wärme konstant erhalten wird" (KIRCHHOFF).

---

[1] Proc. Roy. Soc. **27. 28. 29. 32.** 1878—1881. — [2] PASCHEN, WIED. Ann. **51.** 1. 1894. — [3] PASCHEN, WIED. Ann. **52.** 209. 1894. — SAUNDERS, John Hopkins Univ. Circ. **18.** 58. 1899.

Die Strahlung soll also reine Temperaturfunktion sein. Sobald Leuchten eintritt durch eine Verwandlung einer anderen Energie in strahlende, gilt der Satz von der Proportionalität von Absorption und Emission nicht mehr. Nach WIEDEMANN bezeichnet man alle Lichterscheinungen, welche nicht von der Temperatur herrühren, als Lumineszenz. Z. B. haben wir es mit Elektrolumineszenz zu tun, wenn verdünnte Gase im elektrischen Wechselfeld leuchten, mit Photolumineszenz, wenn ein Körper durch Bestrahlung mit Licht leuchtend wird (Fluoreszenz) usw. Doch beobachtet man auch bei Lumineszenzen, z. B. in Geißlerröhren, Umkehrerscheinungen, so daß also auch in diesem Fall die praktische Gültigkeit des KIRCHHOFFschen Satzes weiter reicht als seine theoretische Begründung.

§ 3. Die Strahlung fester Körper.

Glühende, feste und flüssige Körper senden Licht von allen Wellenlängen, also Licht mit kontinuierlichem Spektrum, aus. Die Intensität der Strahlung nimmt mit der Temperatur zu und zwar schneller für die kürzeren Wellenlängen.

Das Gesetz der Zunahme der Strahlungsintensität in seiner Abhängigkeit von Temperatur und Wellenlänge ist für den schwarzen Körper bekannt. Nicht schwarze Körper weichen davon in gewissem Sinne ab, doch nähert sich, soviel man weiß, ihre Strahlung der schwarzen um so mehr, je höher die Temperatur ist. Die Erkenntnis der Strahlungsgesetze gehört der jüngsten Vergangenheit an; ihre experimentelle Ermittelung wurde erst durch die Konstruktion des Bolometers durch LANGLEY einerseits und des schwarzen Körpers durch PASCHEN, LUMMER und PRINGSHEIM anderseits ermöglicht. Mit dem Bolometer mißt man die Energie der einzelnen Teile der spektral zerlegten Strahlung eines Körpers durch die Erwärmung, die ein feiner berußter Platindraht erfährt, den man durch das Spektrum hindurchwandern läßt. Die stattgefundene Erwärmung beurteilt man nach der dadurch hervorgebrachten elektrischen Widerstandsänderung des Drahtes. Dies kann auf $^1/_{1000000}$ °C genau bewerkstelligt werden.

Um das Bolometer empfindlich zu machen, muß der Draht oder Streifen sehr dünn sein. Man stellt sich solche dünne Streifen nach LUMMER und KURLBAUM[1] dar durch Aufschweisen von Platinblech auf Silber, Auswalzen und darauf Lösen des Silbers in Salpetersäure. Der berußte Streifen hat eine Breite von etwa 0,2 mm und eine Dicke von 0,5 μ. Die Messung wird so ausgeführt, daß man den berußten zu belichtenden Streifen in den einen und einen gleichen, dahinter im Dunkeln angebrachten Streifen in den gegenüberliegenden Zweig der WHEATSTONEschen Brücke einschaltet und mit einem hochempfindlichen Galvanometer den Differenzialstrom mißt, der nach Kompensation im Dunkeln durch die Belichtung des Bolometerstreifens auftritt.

An die Stelle des Bolometers kann auch die lineare Thermosäule von RUBENS[2] aus Eisen und Konstantan treten, die auf die Länge von 1 cm 10 Lötstellen besitzt und mit einem empfindlichen Galvanometer so rasche und genaue Temperaturbestimmungen auszuführen gestattet, wie das Bolometer.

Schwarze Strahler werden nach LUMMER und PRINGSHEIM[3] dargestellt durch einen doppelwandigen Kupferwürfel oder andere geeignete metallene Hohlgefäße mit kleiner Öffnung zum Austritt der Strahlen oder nach PASCHEN[4] durch einen Kohlefaden, der in der Mitte einer spiegelnden Hohlkugel aufgestellt und zum Glühen erhitzt wird.[5]

[1] Zeitschr. f. Instrumentenkunde. **12.** 81. 1892. — [2] Zeitschr. f. Instrumentenkunde. **18.** 252. 1898. — [3] WIED. Ann. **63.** 395. — [4] WIED. Ann. **60.** 719. — [5] Über die Herstellung des schwarzen Körpers vergl. LUMMER, Die Ziele der Leuchttechnik, München, 1903.

Bis etwa 700^0 ist die schwarze Strahlung von den genannten Forschern durch doppelwandige Gefäße aus Kupfer hergestellt worden, aus deren Innenraum durch ein enges Rohr die Strahlung austreten konnte, und deren Zwischenraum durch Siedeflüssigkeiten oder geschmolzenen Salpeter auf bestimmter Temperatur gehalten wurde. Von 700^0 bis 1500^0 diente ein elektrisch geglühtes Porzellanrohr, das mit einer Reihe von Diaphragmen versehen war, welche den Strahlungsraum vor Abkühlung zu schützen hatten. Die Temperatur des Strahlungsraumes wurde durch ein Thermoelement gemessen, das an die Skala des Stickstoffthermometers von HOLBORN und DAY[1] angeschlossen war. Von 1500^0 bis 2300^0 wurde die schwarze Strahlung durch ein elektrisch geglühtes Kohlerohr verwirklicht.[2] In diesem Bereich ist die Temperatur strahlungstheoretisch bestimmt, unter Anwendung der nun zu besprechenden, bis 1500^0 geprüften und ganz allgemein theoretisch begründeten Zusammenhänge der schwarzen Strahlung mit der absoluten Temperatur.

Folgendes sind die Eigenschaften der schwarzen Strahlung:

1. Die Gesamtstrahlung ist proportional der vierten Potenz der absoluten Temperatur. Dieses Gesetz wurde von STEFAN aufgettellt, von BOLTZMANN[3] unter Berücksichtigung des Lichtdruckes thermodynamisch abgeleitet und von LUMMER, PRINGSHEIM und KURLBAUM[4] experimentell bestätigt. Wenn S die Gesamtstrahlung und T die absolute Temperatur des strahlenden und T_0 die des absorbierenden Körpers bedeutet, so gilt:

$$S = \sigma(T^4 - T_0^4) \quad .$$

σ ist eine Naturkonstante von fundamentaler Bedeutung. Ihr Zahlenwert beträgt nach KURLBAUM $5{,}32 \cdot 10^{-5}$ Erg pro Quadratzentimeter und Sekunde. Es läßt sich mit ihrer Hilfe aus der kalorimetrisch gemessenen Strahlung auf die Temperatur voll strahlender Körper schließen. Wir berechnen nach der angegebenen Formel die folgende Tabelle der bei verschiedenen Temperaturen von 1 qcm schwarzer Oberfläche in einer Sekunde ausströmenden Energien in kleinen Kalorien:

Absol. Temp.	Kalorien
100^0 (Luft siedet)	0,000127
300^0 (Erdoberfläche)	0,0103
1000^0 (Rotglut)	1,27
3000^0 (Kohlebogen)	103
6250^0 (Sonne)	1930

Zur Berechnung der Sonnentemperatur bedürfen wir der „Solarkonstante", der Zahl, welche die von 1 qcm schwarzer Fläche absorbierte Sonnenstrahlung in der Zeiteinheit angibt. Dieselbe ist von LANGLEY[5] in langjährigen Untersuchungen bolometrisch bestimmt worden. Dabei hat sich herausgestellt, daß die Solarkonstante Schwankungen unterliegt, die mit dem wechselnden Zustande der Sonnenatmosphäre zusammenhängen müssen. Im Mittel beträgt ihr Wert 3 cal. pro Minute und Quadratzentimeter, gemessen an der äußeren Grenze der Erdatmosphäre. POYNTING[6] nimmt als Mittelwert $1/24$ cal. pro Quadratzentimeter und Sekunde. Damit folgt mit Rücksicht darauf, daß im Abstand der Erde die Oberfläche einer Kugel um die Sonne als Mittelpunkt 46000 mal so groß ist

---

[1] DRUDES Ann. 2. 505. 1900. — [2] LUMMER und PRINGSHEIM, Verhdlg. deutsch. phys. Ges. 1903. — [3] WIED. Ann. 22. 291. 1884. — [4] WIED. Ann. 63. 395. 1897 und Verh. phys. Ges. Berl. 17. 106. 1898. — [5] Astrophys. Journ. 17. 89. 1903; 19. 305. 1904. — Über die Messung des ultraroten Sonnenspektrums mit dem Bolometer (bis 5,3 μ herauf) vergl. LANGLEY, Annals of the Astrophys. Observatory of the Smithonian Institution, Vol. 1. 1900 — [6] Nature. 70. 512. 1904.

wie die Oberfläche der Sonne, die Strahlung von 1 qcm derselben zu $46000 \cdot {}^1/_{24} = 1920$ cal. sek. Hieraus folgt die in der obigen Tabelle verzeichnete Temperatur der Sonne. Die mittlere Temperatur der Erde stimmt damit insofern, als sie den stationären Zustand, bei dem Gleichheit der Zu- und Austrahlung herrscht, darstellt. Da die Oberfläche einer Kugel viermal so groß ist wie ihr Durchschnitt, so beträgt beim stationären Zustand die Ausstrahlung pro Quadratzentimeter ${}^1/_4 \cdot {}^1/_{24} = {}^1/_{96}$ cal., was nach obiger Tabelle etwa 300° abs. (= 27° C) entspricht, in Bestätigung der dargelegten, zuerst von W. Wien erwarteten, Beziehung.

Das Stefan-Boltzmannsche Gesetz ist eine thermodynamische Konsequenz, zu der wir durch Berücksichtigung der Arbeitsfähigkeit der Strahlung gelangen. Daß letztere existieren muß, erkennt man nach Bartoli (1876) daraus, daß es möglich ist, Wärme von niederem Niveau T_2 auf ein höheres T_1 zu schaffen durch bewegte Spiegel. Denken wir uns einen Zylinder mit spiegelnden Wänden und spiegelndem verschiebbarem Stempel. Auf dem Boden des übrigens evakuierten Zylinders, sei ein schwarzer Punkt, der bei niedergedrücktem Stempel in wärmeleitende Verbindung mit einem großen Wärmebehälter mit der Temperatur T_2 gesetzt werden könne. Ziehen wir nun den Stempel heraus, so füllt sich der Zylinder mit Strahlung, die der schwarze Punkt aussendet, während er dem Behälter eine gewisse Wärmemenge entzieht. Nun trennen wir den Zylinder vom Wärmebehälter und drücken den Stempel adiabatisch um eine gewisse Strecke hinein. Dabei wird die Strahlung von dem schwarzen Punkt im Zylinder absorbiert und in Strahlung höherer Temperatur T_1 verwandelt. Nun setzen wir den schwarzen Punkt in wärmeleitende Verbindung mit einem Wärmebehälter mit der Temperatur T_1 und drücken den Stempel ganz hinein, wobei die im Zylinder befindliche Strahlung in Wärme verwandelt und an den Behälter T_1 abgeführt wird. Zu diesem Prozeß muß nach dem zweiten Hauptsatz Arbeit aufgewendet werden, da Wärme von niederer auf höhere Temperatur gebracht ist. Es muß daher auf den Stempel ein Druck wirken, der einen bestimmten Betrag erreicht, den wir folgendermaßen finden.

Wir denken uns eine, ins Unendliche sich erstreckende Röhre vom Querschnitt 1 qcm, in welcher sich ein körperliches Medium mit verschwindend geringem Absorptionsvermögen befindet.[1] Dieses Medium erfülle aber die Röhre in nahezu unendlicher Erstreckung, so daß paralleles Licht, welches am Ende der Röhre senkrecht zum Querschnitt einströmt, auf dem Wege durch das Medium doch ganz absorbiert wird. Dann ist dasselbe als schwarzer Körper zu betrachten.

Die Röhre empfange als Zustrahlung pro Sekunde die Energie von q cal. Ist der absorbierende Körper in Ruhe, so geht dieser ganze Betrag in Wärme über. Lassen wir ihn jedoch in a Sekunden um $v = 3 \cdot 10^{10}$ cm in Richtung der Fortpflanzung des Lichtes sich verschieben, so tritt eine relative Verzögerung des Fortschrittes der Wellenfront ein, welche bewirkt, daß in ihm nur $(a - 1)\, q$ cal. entwickelt werden.

Die Röhre hat aber wie vordem q cal. als Strahlung empfangen; auch enthält wegen der nahezu unendlich schwachen Absorption des gedachten Körpers der Raum v, um den der Körper verschoben wurde, merklich die gleiche Energie der Strahlung, unabhängig davon, ob dieser Raum von dem Körper eingenommen wird oder nicht. Da also der Energieinhalt der Röhre bei der Bewegung des Körpers sich nicht geändert hat, wohl aber die Wärmeentwickelung um q cal. kleiner geworden ist, so muß dafür ein äquivalenter Betrag an Arbeit gewonnen worden sein, nämlich der Betrag $p\,v = q$ cal., wenn wir unter p den auf 1 qcm wirkenden Druck senkrechter Strahlung verstehen.

[1] Vergl. P. Drude, Lehrbuch der Optik. Leipzig. 1900. p. 449.

Wir finden daher den auf eine schwarze Fläche von 1 qcm wirkenden Lichtdruck numerisch gleich der in 1 ccm enthaltenen Strahlungsenergie. Für eine spiegelnde Fläche würde sich dieser Betrag unter sonst gleichen Umständen verdoppeln, da durch vollkommene Reflexion der Energieinhalt der Strahlungsröhre sich verdoppelt. Zusammengefaßt erhalten wir für den Strahlungsdruck auf 1 qcm einer undurchsichtigen Substanz mit dem Reflexionsvermögen ϱ den Ausdruck:

$$p = \frac{q}{3 \cdot 10^{10}} (1 + \varrho) \text{ Dynen} \quad ,$$

wenn q in Ergs gemessen wird. Für die vollkommen spiegelnde Fläche ist $\varrho = 1$, für die vollkommen schwarze gleich null.

Aus der Solarkonstante (3 cal. pro Minute oder $\frac{4,2}{20} \cdot 10^7$ Erg/sek.) finden wir danach den Strahlungsdruck gegen 1 qcm schwarzer Oberfläche zu:

$$\frac{420}{20 \cdot 3} \cdot 10^{-5} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ Dynen} \quad .$$

Durch die Arbeiten von LEBEDEW[1] und NICHOLS und HULL[2] ist die Existenz dieses Druckes experimentell nachgewiesen und sein Betrag in Übereinstimmung mit der Theorie BARTOLIS gefunden worden. Die alte KEPPLERsche Ansicht von der Entstehung der Kometenschweife hat damit eine späte exakte Begründung erfahren. Hinzugefügt sei, daß der Lichtdruck auch eine Konsequenz der elektromagnetischen Lichttheorie ist und als solche von MAXWELL schon ausgesprochen wurde. Es zeigt sich also auch hier die Überlegenheit dieser Theorie über die klassische Lichttheorie.

Um nun zum STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetz zu kommen, haben wir nur noch einen Umstand zu erwägen. Denken wir uns 1 ccm gleichgerichtete Strahlung, deren Energieinhalt S beträgt, in einen Würfel von 1 cm Seitenlänge [illegible] zur Strahlungsrichtung eingeschlossen [illegible] die Wände sollen schwarz sein, von [illegible] geringer Wärmekapazität und [illegible] zwar im ersten Moment [illegible] der Lichtdruck p numerisch [illegible] Strahlungsenergie S sein. als- [illegible] sich die gleichgerichtete Strahlung [illegible] die Ausstrahlung der [illegible] diffuse und die Intensität [illegible] der drei Haupt- [illegible] damit der Druck [illegible] früheren Wertes [illegible] die maximale [illegible] Strahlung von 1 ccm [illegible] Strahlung ge- [illegible] enthaltene strah-

Wenn wir nun mit Hilfe eines Strahlungszylinders zwischen den Temperaturen T und $T + dT$ einen Kreisprozeß ausführen, wobei wir mit der Strahlung genau wie mit einer verdampfenden oder kondensierenden Flüssigkeit umgehen können, so muß die Beziehung $dA = Q\frac{dT}{T}$, worin dA die gewonnene äußere Arbeit und Q die unter Arbeitsleistung dem Wärmebehälter mit der Temperatur $T+dT$ entzogene Wärme bedeutet, uns das gesuchte Strahlungsgesetz liefern. Wir beachten, daß nach dem vorigen die mit Leistung äußerer Arbeit dem oberen Wärmebehälter entzogene Wärme um $^1/_4$ größer ist, als sie ohne dieselbe wäre. Bezeichnen wir letztere mit S — es ist dies im Kreisprozeß der Energieinhalt des mit Strahlung erfüllten Zylinders bei der Temperatur $T + dT$ —, so ist $Q = S + {}^1/_3 S = {}^4/_3 S$. Andererseits ist $A = {}^1/_3 S$, $dA = {}^1/_3 dS$; damit wird:

$$^1/_3\, dS = {}^4/_3\, S\frac{dT}{T}$$

oder

$$d\ln S = 4\, d\ln T$$

und integriert

$$S = \sigma T^4 \quad ,$$

worin σ eine Konstante bedeutet.

2. Die Energiekurve der Strahlung hat eine bergförmige Gestalt. Ihr Maximum verschiebt sich mit der Temperatur nach den kürzeren Wellenlängen, wovon die nebenstehende Figur 4 eine Vorstellung gibt.

In bezug auf das Energiemaximum und seine Verschiebung sind von W. WIEN die beiden folgenden Sätze hergeleitet worden: Das Produkt aus der Wellenlänge maximaler Strahlung und der absoluten Temperatur ist konstant. Die Intensisät der Wellenlänge maximaler Strahlung dividiert durch die fünfte Potenz der absoluten Temperatur ist konstant. Also:

$$\lambda_m T = C_1 \text{ und } J_m T^{-5} = C_2 \quad ,$$

wenn T die absolute Temperatur und λ_m die Wellenlänge der maximalen Intensität J_m bedeutet. Diese Gesetze, die zur Ermittelung von Temperaturen aus bolometrischen Bestimmungen von größtem Werte sind, haben PASCHEN[1] und LUMMER und PRINGSHEIM[2] für die schwarze Strahlung mit vortrefflicher Genauigkeit bestätigt gefunden. Die letzteren Autoren fassen ihre Versuche in folgende Tabelle zusammen:

T abs.	λ_m in μ gemessen	J_m in willkürlichem Maße	$C_1 = \lambda_m T$	$C_2 = \frac{J_m}{T^5}$	T berechnet	Diff. Grad
1646	1,78	270,6	2928	2246	1653,5	+ 7,5
1460,4	2,04	145,0	2979	2184	1460	− 0,4
1259	2,35	68,8	2959	2176	1257,5	− 1,5
1094,5	2,71	34,0	2966	2164	1092,3	− 2,2
998,5	2,96	21,50	2956	2166	996,5	− 2,0
908,5	3,28	13,66	2980	2208	910,1	+ 1,6
723	4,08	4,28	2950	2166	721,5	− 1,5
621,2	4,53	2,026	2810	2190	621,3	+ 0,1
		Mittel:	2940	2188		

[1] Sitz. Ber. Akad. Wiss. Berl. 1899. 405, 959. — [2] Verh. deutsch. phys. Ges. 1. 23 215. 1899; 2. 163. 1900.

Mit Hilfe der Konstante $C_1 = 2940$ und der Wellenlänge des Energie maximums der Sonnenstrahlung, das nach LANGLEY im Gelbgrün liegt bei $\lambda = 0{,}5\,\mu$ ergibt sich die Temperatur der Sonne zu $T = 5880^0$ abs., während wir aus de Solarkonstante und der Konstante des STEFANschen Gesetzes 6250^0 abs. er halten hatten, so daß man für die Sonnentemperatur im Mittel 6000^0 abs. an nehmen kann.

Es ist bemerkenswert, daß die größte Empfindlichkeit des Auges in de Gegend des Maximums der Sonnenstrahlung liegt (im Gelbgrün) und daß fü eben diese Strahlen das Chlorophyll die größte photochemische Empfindlichkei besitzt. Die Beziehung $\lambda_m T = 2940$ belehrt uns darüber, daß der Gipfel de Strahlungskurve zwischen den Temperaturen 3700^0 und 7400^0 abs. in das sicht bare Spektrum fällt.

Die in Rede stehenden beiden Gesetze, die „Verschiebungssätze", sind vo W. WIEN[1] thermodynamisch abgeleitet worden durch Betrachtung der Vorgäng im Strahlungszylinder bei adiabatischer Verdichtung der in ihm befindliche Strahlung durch Bewegung eines spiegelnden Stempels. Durch Hinzuziehung de Prinzipes von DOPPLER, wonach jede Wellenlänge durch Reflexion an ein gegen die Strahlungsquelle bewegten Fläche in berechenbarer Weise verkür wird, findet sich, daß jeder Wellenlänge bei der Temperatur T eine nach viole verschobene entspricht bei der höheren Temperatur T'. Die quantitative Ve folgung der hierdurch angedeuteten Beziehung, auf welche hier nur verwiese werden kann, führt zu den beiden dargelegten Sätzen.

Fragt man, wie nahe die Strahlung wirklicher, quasi schwarzer Körper de vollkommen schwarzen Strahler kommt, für den allein die WIENschen Sätze gen gelten können, so geben die Untersuchungen PASCHENS[2] an Platin, Eisenoxy Kupferoxyd, Ruß und Kohle die Auskunft, daß die Gesamtstrahlung (S) etw schneller als die vierte Potenz und die Strahlung der Wellenlänge maximal Intensität (J_m) etwas schneller als die fünfte Potenz der Temperatur anwäch während die Beziehung $\lambda_m T =$ konst. für die genannten Stoffe Gültigkeit beh Für blankes Platin, das sich unter den genannten Stoffen am weitesten vo schwarzen Körper entfernt, hat die Konstante nach LUMMER und PRINGSHEI den Wert 2630, der von dem für den schwarzen Strahler gültigen 2940 n um etwa $9\,^0/_0$ abweicht. Da nun die Emission der Kohle zwischen der d Platins und des schwarzen Strahlers liegt, so ist man berechtigt, anzunehm daß sich für die Temperatur von Flammen, deren Emission durch glühen Kohle bewirkt wird, Maximal- und Minimalwerte ergeben werden, wenn a ihrer bolometrischen Strahlungskurve mit $\lambda_m T = 2940$ und $\lambda_m T = 2630$ (Temperatur bestimmt wird. So erhält man für einige gebräuchliche Lampen (folgenden Temperaturen:[4]

	λ_m	Absolute Temperatur Max.	Min.	Mittelwerte in °C
Bogenlampe	0,7 μ	4200	3750	3700
Acetylenlampe	1,0 μ	3000	2700	2550
Glühlampe	1,4 μ	2100	1875	1700
Kerze	1,5 μ	1960	1750	} 1500
Argandlampe	1,55 μ	1900	1700	

Während die Energiekurven der Strahlung dieser Körper derjenigen (schwarzen Strahlers ganz ähnlich sind, muß man bei Körpern mit selektiv

[1] WIED. Ann. 52. 132. 1894. — [2] WIED. Ann. 58. 455. 1896; 60. 662. 1897. [3] Verh. deutsch. phys. Ges. 1. 230. 1899. — [4] Vergl. LUMMER, Ziele der Leuchttech München. 1903.

Reflexionsvermögen (Quarz) oder selektivem Absorptionsvermögen (seltene Erden) auf größere Abweichungen stoßen, worauf weiter unten zurückzukommen sein wird. Immer aber muß bei gegebener Temperatur die Strahlungskurve eines farbigen Strahlers innerhalb der des schwarzen liegen, soweit es sich um Wärmestrahlung handelt, Lumineszenz also ausgeschlossen ist.

Die Theorie der schwarzen Strahlung erhält ihren Abschluß, wenn es gelingt, eine Formel herzuleiten, welche den Zusammenhang zwischen der Strahlungsintensität und der Wellenlänge für alle Temperaturen darstellt und somit die ganze Schaar von Strahlungskurven, welche der Reihe der Temperaturen entspricht, wiedergibt. Die erste brauchbare Formel dieser Art hat W. WIEN im Anschluß an seine Verschiebungssätze abgeleitet, doch gab dieselbe den Verlauf der Strahlungskurven im Gebiete der langen Wellen unvollkommen wieder. Durch verwickelte Betrachtungen kam darauf PLANCK[1] zu einer Verbesserung der Formel, welche dieselbe von ihrem früheren Mangel befreit.[2] Die Formel lautet:

$$J = \frac{a\lambda^{-5}}{e^{\frac{b}{\lambda T}} - 1}$$

a und b sind zwei empirisch zu bestimmende Konstante, e die Basis der natürlichen Logarithmen, J die mittlere Energie der Emission beliebiger Wellenlänge zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ bei der absoluten Temperatur T. Man erkennt, daß bei jeder Temperatur $J = O$ wird für $\lambda = O$ und $\lambda = \infty$; im übrigen emittiert der schwarze Strahler bei jeder Temperatur alle Wellenlängen, wenn auch zum Teil nahezu unendlich schwach. Man kann nun offenbar aus dieser Formel die Temperaturen berechnen, die wachsenden Intensitäten einer bestimmten Wellenlänge entsprechen, und so eine Temperaturbestimmung auf Spektralphotometrie gründen. Hierzu führen wir die PLANCKsche Formel zunächst in die einfachere WIENsche Formel über, in die sie für kleine Wellenlängen, auf die es hier allein ankommt, übergeht. Durch Multiplikation des Zählers und Nenners mit $e^{-\frac{b}{\lambda T}}$ ensteht:

$$J = a\lambda^{-5} \cdot e^{-\frac{b}{\lambda T}} \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{b}{\lambda T}}} \right)$$

Der Klammerausdruck ist für alle praktisch vorkommenden Temperaturen im Gebiet der sichtbaren Strahlung sehr nahe gleich eins, so daß er vernachlässigt werden kann. Durch Logarithmieren erhält man sodann:

$$ln\, J = ln\, a - 5\, ln\, \lambda - \frac{b}{\lambda T} \quad .$$

und für das Verhältnis der Helligkeiten J_1 und J_2 der Wellenlänge λ bei den Temperaturen T_1 und T_2:

$$ln \frac{J_1}{J_2} = \frac{b}{\lambda} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad .$$

Die Konstante b hat den Wert 14600. Derselbe ergibt sich aus der PLANCKschen Formel durch Bildung des Differenzialquotienten $\frac{dJ}{d\lambda}$, der für λ_m Null wird, zu $b = 4{,}965 \cdot \lambda_m \cdot T = 4{,}965 \cdot 2940 = 14600$.

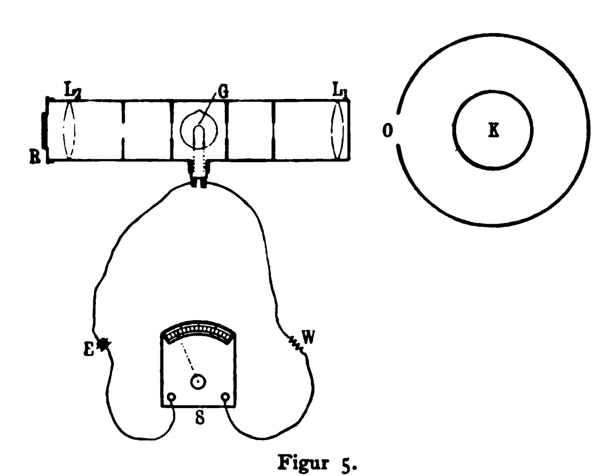
Die optischen Pyrometer beruhen nun darauf, daß man in einem zu wählenden Spektralgebiet die Helligkeit J_1 eines schwarzen Körpers, der auf eine

[1] Verh. deutsch. phys. Ges. **2**. 202. 1900. — [2] Vergl. RUBENS u. KURLBAUM, Sitz. Ber. Akad. Wiss. Berlin. 1900. 929.

bekannte und reproduzierbare Temperatur eingestellt wird (eine elektrische Glül lampe), photometrisch vergleicht mit der Helligkeit J_2 eines glühenden Körpe oder Ofenraumes auf der zu bestimmenden Temperatur T_2. Nach der angegebene Formel läßt sich diese sofort berechnen.

Das nach diesen Grundsätzen konstruierte optische Pyrometer von WANNE hat die folgende Einrichtung[1]: Durch den Spalt eines Spektroskopes mit gerad Durchsicht dringt Licht einer kleinen, auf bestimmte Helligkeit gestellten, Glül lampe und Licht von dem Ofen, dessen Temperatur bestimmt werden soll. Vc den beiden Spektren schneidet man dann zweckmäßig schmale Teile im Rot zı Beobachtung aus und vergleicht deren Helligkeiten mit Hilfe von zwei drel baren Nicols.

Ein noch einfacheres Instrument ist das neuerdings von KURLBAUM[2] ai gegebene optische Pyrometer. „Die Wirkungsweise desselben soll an der Har des nachstehenden Schem Figur 5 erörtert werden.



Figur 5.

Ein Körper *K*, dess Temperatur bestimmt werd soll, befindet sich in eine Ofen mit der Öffnung durch welche der Körper b trachtet werden kann. D Pyrometer selbst besteht i wesentlichen aus einem Fer rohr, dessen Objektivlinse auf das Loch des Ofens g richtet ist. Diese Linse ei wirft ein Bild des glühend Körpers *K* an der Stelle, sich der Kohlebügel eir Glühlampe *G* im Fernrc befindet. Der Beobacht welcher durch das rote Glas *R* und die Okularlinse L_2 blickt, sieht daher z nächst den schwarzen Kohlebügel der Glühlampe auf leuchtend rotem Grun Es kann nun die Glühlampe durch einen Strom, welcher von der Elektrizitä quelle *E* kommt, geheizt werden, und zwar kann der Strom, welcher auch d Strommesser *S* passiert, mit Hilfe des Regulierwiderstandes *W* so reguliert werd daß die Glühlampe eben so hell erscheint, wie der leuchtende Hintergrund. diesem Falle wird der Kohlebügel der Glühlampe unsichtbar, da er sich v dem Hintergrunde nicht mehr abhebt."

Man hat nun noch den Strommesser *S* mit Hilfe eines Thermoelemen auf Temperaturen zu eichen, um das Instrument gebrauchsfertig zu machen.

Die Messung hoher Temperaturen ist damit zu einer sehr bepuemen u genauen Operation geworden. Festzuhalten bleibt aber, daß die Angaben optischen Pyrometer zunächst nur für die Strahlung von Hohlräumen, d. h. schwarze Strahlung richtig sind.[3]

Wesentlich abweichend von der Strahlungskurve schwarzer Körper ist d jenige des AUERschen Glühstrumpfes, wie aus der folgenden von LECHATEL und BOUDOUARD[4] gegebenen Tabelle hervorgeht. — Dieselbe wurde so erhalt daß die Lötstelle eines Platin-Platinrhodium-Thermoelementes mit den nachstehenc Substanzen bestrichen und jeweils in die gleiche Zone derselben Bunsenflam

[1] Vergl. die Beschreibung des Instrumentes in der Zeitschr. angew. Chem. 1902. 715.
[2] Vergl. DRUDEs Ann. **10.** 225. 1903. — [3] Vergl. über die photometr. Messung der Tem ratur, LUMMER, Ziele der Leuchttechnik, München, 1903. — HABER, Thermodynamik der G reaktionen, München, 1905. — [4] Compt. Rend. **126.** 1861.

gebracht wurde. Dann las man die Temperatur ab und bestimmte mit dem Spektralphotometer die Strahlung in Rot, Grün und Blau im Vergleich mit der des schmelzenden Platins, die für alle Strahlen gleich 100 gesetzt wurde.

	Temp.	Rot	Grün	Blau
Thor–Cer–Körper	1380°	7,0	12,5	12,5
ThO_2	1290°	1,45	1,4	0,3
CeO_2	1110°	1,9	0,7	0,15
Pt	1290°	8,5	4,0	1,4
Fe_3O_4	1080°	1,5	0,48	0,1

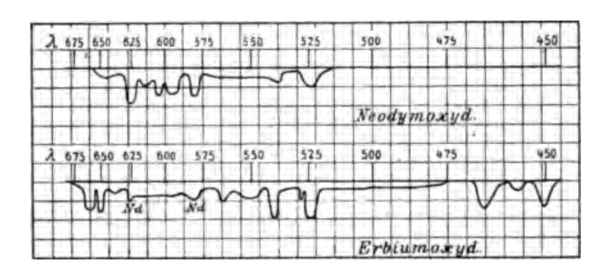
Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich zuerst, daß der Thor-Cer-Körper um 300° heißer wird, als unter den gleichen Umständen ein schwarzer Körper, wie das magnetische Eisenoxyd annähernd einer ist. Sodann fällt auf, daß die Strahlungsintensität von Rot nach Blau beim Eisenoxyd, Platin und Cerdioxyd in normaler Weise stark abnimmt, während dieselbe beim Thoroxyd in dem ganzen Bereiche des Spektrums ungefähr gleich bleibt und beim Thor-Cer-Körper sogar umgekehrt von Blau nach Rot abnimmt.[1] Man wird annehmen dürfen, daß die Abnahme der Strahlungsintensität des Thor-Cer-Körpers sich in das Infrarot fortsetzt, während sie für die schwarzen Körper in dieser Spektralregion gerade am größten wird. Dadurch erklärt sich dann die hohe Temperatur, die jener in der Bunsenflamme annimmt. Denn die Temperatur, bei der für einen glühenden Körper Gleichgewicht eintritt zwischen dem Wärmegewinn von seiten der Flamme und dem Wärmeverlust durch Strahlung, wird um so höher liegen, wenn statt eines annähernd schwarzen Körpers, etwa Kohle, ein solcher vorliegt, der im Infrarot wenig Strahlen aussendet. Die besondere Leuchtkraft des Auerschen Glühstrumpfes ist hiermit auf seine spezifische Farbigkeit zurückgeführt.

Neuerdings ist die geringe Emission des Thor-Cer-Körpers im Ultrarot durch die bolometrische Aufnahme seiner Strahlungskurve durch Rubens[2] evident gemacht worden. Nur für sehr langwellige Strahlen ist das Strahlungsvermögen wieder groß. Rubens hat auch die Temperatur des Auerstrumpfes bestimmt, indem er durch geeignetes Zusammenstellen einer Anzahl Brenner einen Hohlraum schuf, in dem schwarze Strahlung herrschte. Dabei ergab sich durch Anwendung der Gesetze schwarzer Strahlung eine Temperatur von rund 1600° C. Dieselbe erscheint etwas niedrig, verglichen mit der Temperatur der Argandlampe und Glühlampe. Doch muß man bedenken, daß die Helligkeit mit der Temperatur ungeheuer rasch ansteigt, so daß ein Temperaturunterschied von 100° schon einen sehr bedeutenden ökonomischen Vorteil verschafft. Was die rein chemische Frage betrifft, wieso die Strahlungskurve des Auerschen Glühstrumpfes so sehr von derjenigen abweicht, welche sich nach der Mischungsregel aus den Strahlungskurven der Komponenten ergeben würde, so kann man hier, ähnlich wie beim Stahl, den Begriff der festen Lösung heranziehen, um die Abweichung vom additiven Verhalten zu erklären, wenn es auch vorläufig ausgeschlossen erscheint, durch geeignete Versuche beim Glühstrumpf nachzuweisen, ob derselbe wirklich den Lösungsgesetzen gehorcht oder nicht. Eigentümlich ist, daß die Leuchtkraft des Thor-Cer-Körpers ein Maximum hat bei einem Gehalt von 0,9% CeO_2.[3] Dies erinnert ebenfalls an entsprechende Verhältnisse beim Stahl. Man hätte sich vorzustellen, daß jeder weitere Zusatz von Cerdioxyd im Thoroxyd nicht mehr gelöst enthalten, sondern bloß darin mechanisch verteilt wäre und wie ein Fremdkörper die Leuchtkraft dadurch beeinträchtigte, daß er

[1] Dasselbe wurde auch von Nernst und Bose beobachtet. Vergl. Physikal. Zeitschrift. 1. 291. — [2] Phys. Zeitschr. 6. 790. 1905. — [3] Drossbach, Journ. f. Gasbel. 41. 253.

im Infrarot bedeutend strahlte und so den Glühstrumpf verhinderte, die hc Temperatur anzunehmen, die er zu seiner vollen Lichtentwickelung braucht.

Eine noch eigentümlichere Lichtentwickelung weisen die Oxyde der bun seltenen Erden auf. Man überzeugt sich davon am leichtesten, wenn man s Glühstrümpfe aus den betreff den Oxyden, nämlich Erbiu oxyd und Neodymoxyd, h stellt und ihr Licht spek zerlegt. Figur 6 bietet D gramme dieser Spektren.[1] (I zur Herstellung des Erb strumpfes verwendete Erbiu nitrat enthielt noch etwas N dym, wie am Spektrum erkennen ist.) Als Ordina sind die mit dem Auge schätzten Lichtstärken genc men. Man erkennt die eigentümliche selektive Emission dieser Oxyde, wel zu einer Art Bandenspektrum Veranlassung gibt und sich auch dadurch kennt macht, daß die Gesamtfarbe des Lichtes des Erbinstrumpfes grün, die des N dymstrumpfes orangegelb ist. Bemerkenswert ist, daß einige der Emissionsban der Oxyde näherungsweise mit den Absorptionsbanden der Lösungen ihrer S übereinstimmen.[2]



Figur 6.

Emission von Neodym- und Erbiumoxyd.

Lumineszenz fester Körper.

Viele Körper können durch Bestrahlung mit Licht, Kathoden-, Röntg Becquerel-Strahlen, sowie durch chemische und mechanische Vorgänge, du Kristallisation, Lösung, Zerreiben, Zerbrechen und durch mäßiges Erwär dazu angeregt werden, Licht auszustrahlen. Diese von der Wärmeemission unterscheidende Strahlung heißt Lumineszenz. Die durch Bestrahlung zur mineszenz angeregten Substanzen behalten diese Eigenschaft nach Aufheb der Bestrahlung meist noch kürzere oder längere Zeit bei: sie „pl phoreszieren".

Die Lumineszenz nach Bestrahlung mit Licht oder mit Kathodenstral zeigt sich im allgemeinen an denselben Stoffen und unterliegt ganz den gleic Gesetzmäßigkeiten, so daß wir beide zusammen betrachten können. Die Kath lumineszenz pflegt intensiver zu sein, als die Photolumineszenz, entsprech der höheren Energie einigermaßen dichter Kathodenstrahlen gegenüber Sonnenstrahlung.[3]

Die hauptsächlichsten Phosphore sind die Oxyde, Sulfide, Sulfate, bonate usw. der alkalischen Erden und der Erden, nämlich vom Calcium, St tium, Baryum, Magnesium, Zink, Aluminium, Yttrium, Lanthan. Doch hat herausgestellt, daß diese Stoffe in ganz reinem Zustand nicht oder nur äuß schwach lumineszieren, stark jedoch, wenn sie geringe Mengen von Metalloxy z. B. Oxyde von Cu, Bi, Mn, Pb, Ag, Zn, Ni, Sb, Er, Nd, Pr, Pt, Fe, b deren Sulfide oder Sulfate enthalten. Das Licht, welches sie nach Bestrah emittieren, besteht aus einem mehr oder minder ausgedehnten spektralen B oder aus deren mehreren. Aus besonders zahlreichen, scharf begrenzten glänzenden Bändern besteht die Lumineszenz, welche die farbigen seltenen Er

[1] Originalzeichnung. — Ein Glühstrumpf aus dem schwarzbraunen Praseodymsuper wie er durch Verglühen des mit Praseodymnitrat getränkten Gewebes erhalten wird, hat tinuierliche Emission. — [2] Vergl. BAHR und BUNSEN, Ann. d. Chem. u. Pharm. **137.** 1
[3] Vergl. LENARD u. KLATT, DRUDEs Ann. **15.** 476. 1904.

(Pr, Nd, Er) den Oxyden und Sulfaten von Calcium, Yttrium und Lanthan erteilen. Die allgemeine Erkenntnis, daß die reinen Oxyde und Sulfide nicht lumineszieren, wurde lange dadurch erschwert, daß äußerst geringe Mengen (ein Milliontel und darunter) von den farbigen Beimengungen genügen, um die Lumineszenz hervorzubringen. Die wesentliche Rolle derselben wurde für die Phosphoreszenz der Erdalkalisulfide zuerst entdeckt von EDM. BECQUEREL,[1] dann von LECOQ,[2] E. WIEDEMANN u. C. G. SCHMIDT,[3] LENARD u. KLATT,[4] E. GOLDSTEIN,[5] MOURELO[6] und DE VISSER[7] allgemeiner dargetan, schließlich auch für Yttrium- und Lanthanpräparate von BAUR und MARC[8] und für Zinksulfid („SIDOTsche Blende) von K. A. HOFMANN u. DUCCA[9] nachgewiesen. Daß eine bläuliche Phosphoreszenz des reinsten Calcium- und Strontiumsulfides von Eisen herrührt und eine gewisse rosa Phosphoreszenz, die auftritt, wenn in Platingefäßen gearbeitet wird, von Platin, ist jüngst von WAENTIG[10] gezeigt worden.

Man stellt sich den farbigen Bestandteil, der in geringer Menge in dem leuchtfähigen Sulfid oder Oxyd vorhanden ist, in diesem gelöst vor. Dazu wird man geführt durch Erscheinungen, die als Sättigung zu deuten sind und bei der Darstellung der Leuchtsteine auffällig werden. Das Verfahren zur Herstellung leuchtender Erdalkalisulfide besteht darin, daß Erdalkalicarbonat mit Schwefel vermischt wird, das Gemenge mit einer geringen Menge einer verdünnten Lösung eines Schwermetallsalzes befeuchtet, getrocknet und geglüht wird. Vor dem Glühen setzt man zweckmäßig noch eine gewisse Menge eines „Schmelzmittels", Natriumsulfat, Flußspat u. dergl., zu. Nun erhält man leuchtkräftige Präparate nur, wenn dieselben nach dem Glühen homogen sind. Besteht das Schwermetallsulfid neben dem Erdalkalisulfid, was sich durch graue Färbung des Präparates bemerkbar macht, so erhält man keine Lumineszenz. Um homogene Präparate zu erzielen, muß man dieselben von der Glühtemperatur rasch abkühlen (abschrecken). Hierdurch wird vermieden, daß der Schwermetallzusatz, dessen Löslichkeit mit fallender Temperatur abnimmt, sich ausscheidet. Die Verhältnisse liegen ähnlich wie beim Härten des Stahles. Bei gewöhnlicher Temperatur stellen die leuchtenden Sulfide also übersättigte feste Lösungen dar,[11] die sich aber erhalten, da die Abscheidungsgeschwindigkeit des Schwermetalls bei niederer Temperatur praktisch null ist.

Der Zusatz des Schmelzmittels scheint die Herstellung der homogenen Lösung beim Glühen zu befördern.

Die leuchtenden Sulfate und Oxyde stellt man im allgemeinen durch gemeinsame Fällung der entsprechenden Lösungen her. Auch hier gibt es eine Grenze für den Gehalt der farbigen, in dem farblosen festen Lösungsmittel zu lösenden Substanz, oberhalb deren die Phosphoreszenz wegen eintretender Inhomogenität allmählich aufhört.

Für Schwefelcalcium-Phosphore geben LENARD und KLATT die optimalen Dosen zu 0,00008 CuO, 0,0013 Bi_2O_3, 0,03 MnO auf 1 CaO an.

Die Farbe der Phosphoreszenz ist sowohl vom Lösungsmittel, als von der gelösten Substanz abhängig. Für Calciumsulfid mit Mn liegt das Maximum des Phosphoreszenzbandes bei λ 611, mit Cu bei λ 511, mit Bi bei λ 455.

Kupfer in Schwefelcalcium leuchtet blaugrün, in Schwefelstrontium gelbgrün, in Schwefelbaryum rot (KLATT und LENARD). Die Kathodenlumineszenz von Mangansulfat in $CaSO_4$ ist grün, in $SrSO_4$ hellrötlich, in $BaSO_4$ blau, in $MgSO_4$ dunkelrot, in $ZnSO_4$ rot, in Na_2SO_4 gelbbraun, in $CdSO_4$ gelb (E. WIEDEMANN und C. G. SCHMIDT).

Am ausführlichsten untersucht ist die Lumineszenz der Sulfide von LENARD

[1] La Lumière, Paris, 1867. — [2] Compt. Rend. 103—109. 1886—1889. — [3] Zeitschr. phys. Chem. 18. 529. 1895. — [4] WIED. Ann. 38. 90. 1889. — [5] Ebenda 60. 491. 1897; Sitz. Ber. d. Akad. d. Wiss. Berlin. 1900. 824. — [6] Compt. Rend. 124—129. 1897—1899. — [7] Rec. Trav. chim. Pays-Bas. 22. 133. 1903. — [8] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34. 2460. 1901. — [9] Ebenda 37. 3407. — [10] Zeitschr. phys. Chem. 51. 435. 1905. — [11] WAENTIG, l. c.

und KLATT.[1] Dabei ergaben sich als allgemeinste Eigenschaften der Luminesze bänder zunächst deren konservativer Charakter in bezug auf die Wellenlä unabhängig von Erregungsart und Temperatur durchaus analog der Emis der Gase, sodann das individuelle Verhalten jedes einzelnen Emissionsbar im Falle, daß einer Leuchtsubstanz deren mehrere zukommen. Jedem Luminesz band entspricht ein eigener Bereich von erregenden Strahlen, die der Leucht absorbiert. Stets sind die erregenden Strahlen brechbarer, als das Phosphoresz licht (Regel von STOKES). Die erregenden Strahlen liegen meist im Ultravio wenn sie bis ins Sichtbare sich ausbreiten, erhält der Leuchtstoff durch ihre sorption eine gelbliche Farbe (z. B. Erdalkalisulfide mit Wismut).

Alle Phosphoreszenzbänder haben eine obere Temperaturgrenze: dies für die einzelnen Bänder verschieden, für die beständigsten nahe der Rot Die Bariumphosphore mit Blei und Wismut hören schon bei 100° C. zu leuc auf. In der Kälte sind die Bänder schmäler, als in der Hitze.

Die auffallendste und offenbar für die Deutung der ganzen Erschei wichtigste Eigenschaft ist der Umstand, daß nicht nur während der Bestrah die Leuchtstoffe leuchten (Fluoreszenz), sondern auch nach Aufhören derse (Phosphoreszenz). Nach Beginn der Bestrahlung braucht der Leuchtstoff e Zeit, um zu seiner vollen Eigenemission zu kommen, um „anzuklingen", nach Schluß der Bestrahlung braucht er wieder Zeit, um „abzuklingen". D erfolgt An- und Abklingen symmetrisch; entweder geht beides schnell (F phoreszenz kurz) oder beides langsam (Phosphoreszenz lang). Offenbar hat es hier mit zwei Vorgängen zu tun, Speicherung der absorbierten Strahlung e seits und Ausgabe der gespeicherten Energie anderseits, die bei genügend l fortgesetzter Bestrahlung zu einem stationären Zustande führen. Von einem sol Verlauf vermöchte die chemische Kinetik leicht Rechenschaft zu geben, wenn uns mit R. LUTHER die Absorption von Licht durch den Leuchtstoff A verbu denken mit einer chemischen Umwandlung in B und die Phosphoreszen Begleiterscheinung der Rückumwandlung in A, etwa nach dem Schema:

(1) $A + \text{Licht} \longrightarrow B$,

(2) $B \longrightarrow A + \text{Phosphoreszenz}$.

Anhäufung des Reaktionsproduktes B muß den ersten Vorgang hem den zweiten beschleunigen, bis der stationäre Zustand erreicht ist, in den Zeiteinheit gleich viel A in B verwandelt wird, wie B in A zurück (oder weiter in andere Produkte C, D).

Sehr bemerkenswert ist, daß die Temperatur auf beide Vorgänge (1) u von großem Einfluß ist, wie dies für chemische Vorgänge zu erwarten. Bel man einen Leuchtstoff in der Kälte und erwärmt ihn sodann im Dunkel tritt starkes Aufleuchten ein, entsprechend der Beschleunigung der Reakti durch die Temperaturerhöhung. Während bei niederer Temperatur die längerer Belichtung in Form des unbeständigen Reaktionsproduktes B gespeic Energie sich erst im Verlauf mehrerer Monate allmählich verliert, kann sie mäßiges Erwärmen innerhalb weniger Minuten ausgetrieben werden. Es darauf an, zu untersuchen, ob die Abnahme der Phosphoreszenz mit der einem Exponentialgesetze folgt. Damit steht in Übereinstimmung, daß bei l Temperatur (um 300° C.) das Nachleuchten praktisch ausbleibt, indem hier und Abklingen praktisch momentan erfolgt. In der Kälte (−80° bis −18 scheint manchmal der Vorgang (1) praktisch allein zu erfolgen, so daß wohl sorption eintritt, aber kein gleichzeitig damit anhebendes Leuchten bemerkt Dieses kommt (Vorgang (2)) vielmehr erst später zum Ausbruch, wenn Schluß der Exposition der Leuchtstoff erwärmt wird. Dies läßt sich nach LE

[1] DRUDES Ann. 15, 225, 425, 633. 1904.

LATT z. B. an dem blauen Phosphoreszenzband des Calciumsulfids mit
›n .und an dem blaugrünen Band des Strontiumsulfids mit Zink beobachten.
leren Fällen, z. B. beim grünen Band des Calciumsulfids mit Wismut, hat
n der Kälte wohl Fluoreszenz während der Bestrahlung, nach derselben
ɜine merkliche Phosphoreszenz, welche nämlich erst beim Erwärmen heraus-
. Vermutlich handelt es sich hier mehr um quantitative, als qualitative
chiede. In mittleren Temperaturen (Zimmertemperatur) besteht der Verlauf
.mineszenz immer in mehr oder minder langsamem Ansteigen während der
ung bis zum stationären Zustand und in einem dazu annähernd sym-
:hen Abklingen nach Schluß der Belichtung.

Versuche, die hypothetischen Zwischenprodukte B chemisch zu fassen,
bis jetzt noch nicht von Erfolg.[1]

Die Wahrscheinlichkeit chemischer Vorgänge bei der Photolumineszenz wird
ırt durch die in weiter Verbreitung vorkommende Lichtentwickelung in
licher Verbindung mit chemischen Vorgängen. Das älteste und typische
:l dieser Erscheinung, die den Namen der Chemi- oder Reaktions-
eszenz trägt, ist das Leuchten des Phosphors bei seiner langsamen Oxy-
an der Luft. Spektroskopisch erweist sich das bei Reaktionslumineszenz
ende Licht in den bis jetzt untersuchten Fällen als kontinuierliches Band
Fall zu Fall wechselnder Ausdehnung und Lage. Die hellste, bis jetzt
ıt gewordene Reaktionslumineszenz ist das Leuchten beim Versetzen einer
; von Pyrogallol und Formaldehyd mit starkem Hydroperoxyd;[2] ihr
um reicht von Rot bis Blaugrün mit Helligkeitsmaximum im Orange. Re-
ılumineszenz kommt bei den verschiedensten Reaktionen in Gasen und
ʒen vor; eine Zusammenstellung über alle bekannten Fälle siehe bei
z, Studien über Chemilumineszenz.[3]

---

[1] Vergl. WAENTIG, Zeitschr. phys. Chem. **51.** 435. 1905. — [2] TRAUTZ u. SCHORIGIN, r. f. wiss. Photogr. u. Photochem. **3.** 121. 1905. — [3] Zeitschr. phys. Chem. **53.** . 1905.

§ 4. Die Strahlung der Gase.

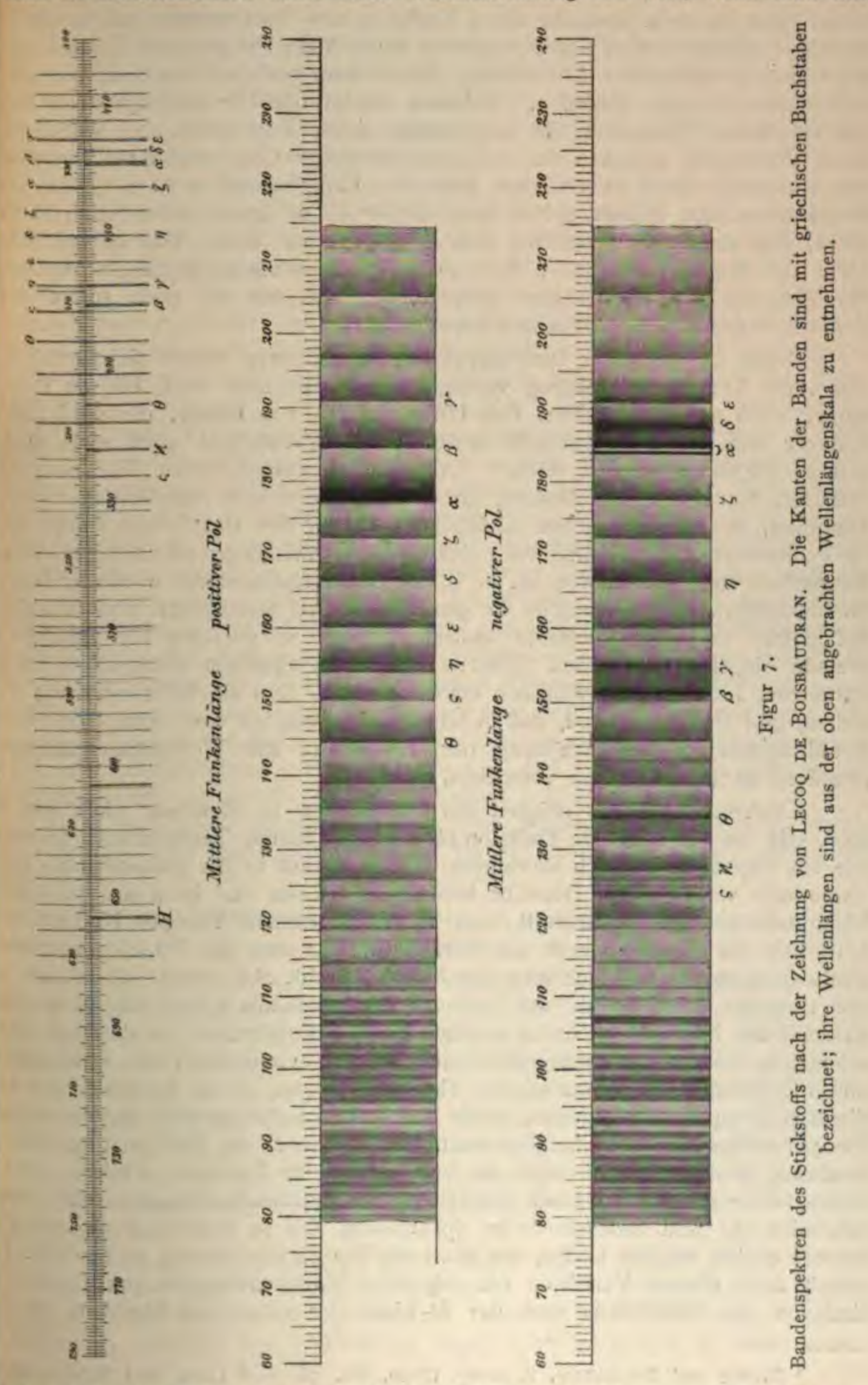
Zwischen der Emission fester und flüssiger Stoffe einerseits und derjenig der Gase andererseits besteht ein durchgreifender, sehr auffallender Unterschi Während jene stetig und daher für die chemische Natur der emittierenden Kör sehr wenig charakteristisch ist, treten uns in der Emission geglühter Gase ga unstetige Spektren entgegen, die das eigentliche Gebiet der spektralen chemisch Analyse schaffen. Es besteht das Spektrum genügend verdünnter Gase stets a äußerst schmalen Linien, die durch annähernd völlig dunkle Zwischenräu getrennt sind. Wie aber Gase in Flüssigkeiten stetig übergeführt werden könn so findet auch bei zunehmender Verdichtung der Gase ein allmählicher Überga statt von der Linienemission der Gase zu mehr und mehr stetiger Emission, dem die schmalen Linien sich verbreitern und ihre Ränder unscharf werden, u indem die dunklen Zwischenräume sich aufhellen.

Man unterscheidet bei glühenden Gasen zweierlei Sorten von Linienspektr die einen heißen kurzweg „Linienspektren", die anderen „Bandenspektren". Un einer „Bande" versteht man im spektroskopischen Sinne eine Gruppe von e zusammenstehenden Linien. Bandenspektren bestehen nun aus mehreren o vielen solchen Liniengruppen. Diese Definition könnte unzureichend scheinen, nicht gesagt ist, wann das enge gruppenweise Zusammenstehen gegeben ist. T sächlich gibt es jedoch so wenig Übergänge vom Bandenspektrum zum gewöh lichen Linienspektrum, daß es noch nie zweifelhaft war, wie ein vorgelegtes G spektrum zu klassifizieren sei. Die Liniengruppen der Bandenspektren sind ihrer Stärke meist gesetzmäßig angeordnet; innerhalb einer Gruppe nimmt Stärke nach der violetten oder roten Seite zu, so daß der Eindruck von sch tierten Kanten oder Kannellierungen entsteht, woran man Bandenspektren n einem Blick erkennt. Die nebenstehende Abbildung, Figur 7, der Bandenspektr des Stickstoffs (schlechthin der Luft), die am positiven und negativen Pol ein Funkenstrecke in Luft auftreten, vermittelt eine Vorstellung von dem typisch Aussehen eines Bandenspektrums.

Wie schon der Anblick der FRAUNHOFERschen Linien des Sonnenspektru zeigt, sind die Emissionslinien der glühenden Gase ganz außerordentlich scha und die Steigerung unserer Hilfsmittel in der Vergrößerung der Dispersion kon die Homogenität der Gaslinien nur noch deutlicher zur Anschauung bring Man hat die Meinung ausgesprochen, die Wahrscheinlichkeit, daß die Strahlu der Gase reine Temperaturstrahlung sei, nehme um so mehr ab, je homoge das Licht der Gaslinien sich erweise.[1] Da aber bloße Kompression eines em tierenden glühenden Gases genügt, um seine Linien zu verbreitern und schließli

[1] Vergl. LUMMER, Ziele der Leuchttechnik. München. 1903. p. 53.

ineinanderfließen zu lassen zu einem stetigen Spektrum, so sieht man nicht ein, warum die Linienemission keine reine Wärmestrahlung sein soll, wenn man nur



Figur 7.

Bandenspektren des Stickstoffs nach der Zeichnung von Lecoq de Boisbaudran. Die Kanten der Banden sind mit griechischen Buchstaben bezeichnet; ihre Wellenlängen sind aus der oben angebrachten Wellenlängenskala zu entnehmen.

zugibt, daß die stetigen Spektren solche Strahlung vorstellen, woran nicht gezweifelt wird.

Von anderer Seite her erweckt die Stärke der Linienemission der glül Gase Zweifel daran, ob es sich bei ihnen um reine Wärmestrahlung h kann, oder ob nicht vielmehr diese Emission eine Lumineszenz sei, so d sie das KIRCHHOFFsche Gesetz zunächst keine Anwendung finden könnte. Gase sind ja meist sehr durchsichtig. Dieser ihrer geringen Absorption ent eine ebenso geringe Emission. Indessen nimmt die Durchsichtigkeit der mit steigender Temperatur im allgemeinen sicher sehr rasch ab, so da einen Widerstreit zwischen der Emission glühender Gase und ihrer Temj von vornherein nicht zu erblicken braucht. Experimentell steht soviel fes Kohlensäure und Wasser schon über 1100° C. so stark emittieren,[1] d Licht, das aus Banden besteht, dem Auge sichtbar wird. Das schwach Licht der Kohlenwasserstoff-, Kohlenoxyd- und Wasserstoffflammen rüh der Emission von Kohlensäure und Wasser her, für die nach JULIUS PASCHEN[3] das KIRCHHOFFsche Gesetz gilt.

Wenn es somit für Bandenspektren in mehreren Fällen sichergeste daß reine Temperaturstrahlung vorliegt, so konnte man doch bis vor l immer noch geltend machen, daß Linienspektren von Gasen, die durch Erhitzen zum Leuchten gebracht worden wären, tatsächlich noch nicht mentell hergestellt worden seien.[4] Denn bei der gewöhnlichen Herstellu Spektren, namentlich der Metalle, durch Einbringen der betreffenden St Flammen, in den elektrischen Lichtbogen oder in den elektrischen Funke die gemutmaßten chemischen oder elektrischen Einwirkungen nicht ausgesch Inzwischen sind jedoch von A. S. KING[5] die Linienspektren mehrerer M photographiert worden, welche in einem nach Art elektrischer Widerstan auf 2500° erhitzten Kohlerohr auftreten, wenn in dasselbe die betref Metalle eingebracht werden. Die so erhaltenen Spektren entsprechen schwachen Lichtbögen gewöhnlich erscheinenden. Daß sie Wärmestrahlun stellen, gibt sich darin kund, daß in Übereinstimmung mit den thermodynam Strahlungsgesetzen bei Erhöhung der Temperatur die Wellenlänge max Strahlung nach Violett sich verschiebt.

Übrigens ist die Helligkeit der Metalllinien in Flammen nicht et groß, daß sie die schwarze Emission für die obwaltenden Temperaturen üb wie aus folgendem Versuch hervorgeht:[6] Man spannt in der Bunsenflamme Platindraht vertikal aus. Derselbe kommt ins Glühen und kann als spaltf Lichtquelle dienen. Verdampft man nun in derselben Flamme Kochsal betrachtet die Flamme durch ein Prisma, so sieht man die D-Linien umg Platin (und somit auch der schwarze Körper) strahlt also stärker als Natri daß man aus der Intensität des Natriumlichtes jedenfalls nicht auf Lumin zu schließen braucht. Vielmehr machen gewisse Erfahrungen es durchaus scheinlich, daß die Flammenspektra reine Temperaturemission sind. Dahin daß die Temperatur verschiedener Flammen richtig, d. h. übereinstimmen direkten Temperaturmessungen, sowie mit kalorimetrischen und photomet Temperaturbestimmungen herauskommt, wenn sie nach der Helligkeit der D bestimmt wird, welche dieselbe in den betreffenden Flammen erreicht. stellte hinter die mit Kochsalz gespeisten nichtleuchtenden Flammen einen lichtfaden auf und beobachtete im Spektroskop, bis zu welcher Temperat letztere erhitzt werden mußte, um eben die Umkehrerscheinung zu bewirke erhielt nach diesem Verfahren die folgenden Flammentemperaturen, inde Emission des Glühfadens und der D-Linie der schwarzen Strahlung f

[1] HABER und RICHARDT, Z. anorg. Chem. **38.** 58. — [2] Licht- und Wärmest verbrannter Gase. Berlin. 1890. — [3] WIED. Ann. **52.** 209. 1894. — [4] Vergl. PRIN Arch. d. Mathem. (3) **1.** 289. 1901. — [5] DRUDEs Ann. **16.** 360. 1905. — [6] GÜNTHER, Ann. **2.** 477. 1878. — [7] Compt. rend. **137.** 909. 1903.

betreffende Wellenlänge gleich gesetzt wird: Bunsenflamme mit voller Luftzufuhr: 1871°, mit halber Luftzufuhr 1812°, Acetylenflamme 2548°, Alkoholflamme 1705°, Knallgasflamme 2420°.

Diese Temperaturen stimmen mit den anderweitig bestimmten Flammentemperaturen (für die Bunsenflamme rund 1800° siehe weiter unten, für die Acetylenflamme rund 2500°, siehe § 3) genügend überein, um die Grundlagen der Bestimmung, nämlich die rein thermische Natur der Strahlung der Metalldämpfe in der Flamme zu rechtfertigen.

Nach der Ansicht PRINGSHEIMS[1] sollte man in der Flamme Natrium und andere Metalle nur im Entstehungszustand leuchten sehen, wenn sie gerade durch die reduzierende Wirkung der Flamme aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt worden sind. Es würde also zuerst Natrium in unbeständiger Form entstehen, das beim Übergang in die beständige Form lumineszierte. Da aber fertig gebildeter Natriumdampf, der in einer Porzellanröhre zum Glühen gebracht wird, wobei Reduktionen faktisch ausgeschlossen sind, nach PRINGSHEIMS eigenen Versuchen auch sein bekanntes Emissionsspektrum liefert, so scheint die Hypothese einer Lumineszenz in Flammen überflüssig. Neuerdings ist von FREDENHAGEN[2] eine der PRINGSHEIMschen entgegengesetzte Ansicht vertreten worden, wonach der in der Flamme vorhandene Sauerstoff die Flammenspektren der Alkalien hervorbringe infolge von Reaktionslumineszenz während der Verbrennung. Nun besteht im Inneren der Bunsenflamme nach HABER und RICHARDT[3] Wassergasgleichgewicht, die Temperatur bewegt sich zwischen 1500° und 1800°. Aus den Dissoziationskonstanten der Kohlensäure oder des Wassers kann man die zugehörige Konzentration des Sauerstoffs berechnen. Man findet dieselbe der Größenordnung nach durchschnittlich zu 10^{-8} Atmosphären. Für Natrium liegt nun zwar die Grenze der spektroskopischen Nachweisbarkeit in derselben Gegend; für alle anderen Metalle, die in bedeutend höherer Konzentration in der Flamme vorhanden sein müssen, als einem Partialdruck von 10^{-8} Atmosphären entspricht, um spektroskopisch sichtbar zu sein, reicht die im Inneren der Bunsenflamme vorhandene Sauerstoffmenge aber nicht hin, so daß Oxydation als Ursache des Leuchtens so gut wie ausgeschlossen erscheint.

Soviel sich beim derzeitigen Stande des Wissens übersehen läßt, spricht bei Flammen- und Bogenspektren alles für Temperaturstrahlung, nichts für Lumineszenz.

Herstellung leuchtender Gase. Man unterscheidet Flammen-, Bogen-, Funkenspektra und Spektra in Entladungsröhren.

1. Flammenspektra. Flammenspektra erhält man, wenn man eine Substanz in einer Flamme, gemeinhin in der nicht leuchtenden Bunsenflamme, zum Verdampfen bringt. Praktisch kommen hier hauptsächlich Salze in Betracht. Man bewirkt die Verdampfung am einfachsten so, daß man an einem vorn zu einer Öse umgebogenen Platindraht eine Salzperle anschmilzt und diese in die heißeste Zone des Bunsenbrenners hält. Gelegentlich benutzt man mit Vorteil auch Reiskohlen, die in einen dicken, wässerigen Brei der zu untersuchenden Salze getaucht und danach in die Flamme gehalten werden. Nach HAGENBACH und KONEN nimmt man dazu zweckmäßig Carbonate und Formiate, weil diese nicht zerspritzen.

Um während längerer Zeit die Flamme mit Salz zu versehen, bedient man sich passender Zerstäuber. Quantitativen Zwecken gilt die Anordnung von GOUY,[4] die aus nachfolgender Figur 8 ersichtlich ist. Durch *a* wird Luft in das Röhrchen *b* eingeblasen, wodurch aus *e* Salzlösung aspiriert wird, die sich in Form feinster

[1] Rapp. Congr. Phys. Paris. **2.** 122—126. 1900. — [2] DRUDES Ann. **20.** 133. 1906. — [3] Zeitschr. anorgan. Chem. **38.** 1. — [4] Recherches photométriques sur les flammes colorées. Ann. chim. phys. (5) **18.** 5. 1879.

Tröpfchen in *d* verbreitet. Die gröberen Tröpfchen fallen in *d* und *c* zu Boden während die feineren mit der Luft durch *f* der Flamme zugeführt werden. Da durch, daß man den Salzverbrauch in bestimmter Zeit feststellt, erhält man Auf schluß über die Konzentration des Salzes in der Flamme.

Eine andere für qualitative bezw. analytische Zwecke geeignete Zerstäubungs vorrichtung rührt von BECKMANN[1] her. Die Brenneröffnung umgibt eine klein Porzellanschale, die mit der Salzlösung beschickt ist und in der ein Zylinder au poröser Porzellanmasse liegt. In diese wird Luft eingepreßt, wodurch di Lösung ins Sprudeln kommt und ze stäubt wird.



Figur 8.

Im inneren Kegel der Bunsenflamm sieht man das SWANsche Kohlenwasse stoffspektrum (s. d.),[2] ferner kommen i der Spitze der Flamme die ultraviolette Banden des Wasserdampfes[3] bei λ 30 und 281 vor, während man im Infrar Banden des Wasserdampfes und d Kohlensäure wahrnimmt.[4] Darauf i gegebenenfalles Rücksicht zu nehme

Die Emission der Bunsenflamm sowie anderer Kohlenwasserstoffflamme gehört nach PASCHEN[5] den Verbre nungsprodukten, Wasser und Kohle säure, an und entspricht einer rein Temperaturstrahlung, wie aus der Ve gleichung der bolometrisch ermittelte Emission dieser Flammen mit dem A sorptionsspektrum des Wasserdampf und der Kohlensäure hervorgeht.

Dagegen soll der innerste grüne Kegel der Bunsen- oder vielmehr d Teclaflamme, der nicht mehr als $^1/_2$ mm breit ist, das Swanspektrum aussend und die eigentliche Explosionszone des Luft-Gasgemenges darstellt, nach Ansic von HABER und RICHARDT[6] ein Lumineszenzspektrum sein. Denn die Zo sendet ein weit helleres Licht aus, als das der unmittelbar daran grenzend Aureole. Allein die Emission der letzteren wird durch Kohlensäure und Wass bewirkt, während die Emission der Verbrennungszone von Kohlenwasserstoffe speziell von Methan (vielleicht auch von Äthylen und Acetylen) herrührt, welch nach TYNDALL[7] 4,5 mal stärker absorbiert als Kohlensäure und daher au stärker emittieren muß, so daß die Annahme der Chemilumineszenz zunäc entbehrlich scheint. Aus demselben Grunde darf man auch nicht annehm daß die grüne Zone der Bunsenflamme heißer sei, weil sie heller ist, als umgebende Aureole. Diese Annahme entfällt zudem durch den von HABER u RICHARDT[8] experimentell erbrachten, sehr wichtigen Nachweis, daß die Temp ratur der Aureole (oder des inneren Kegels der Bunsenflamme, der Reduktio flamme) einige Hundert Grad geringer ist als die Temperatur des äußer Flammenmantels (der Oxydationsflamme). Sie findet sich nämlich sowohl therm metrisch, wie kalorimetrisch, wie chemisch (aus der Zusammensetzung des

---

[1] Zeitschr. physik. Chem. **35.** 340. 1900. — [2] EDER, Wien. Denkschr. **57.** 1890. [3] LIVEING u. DEWAR, Proc. Roy. Soc. **30.** 1880. — [4] PASCHEN, WIED. Ann. **51.** 1. 18 **52.** 209. 1894. — [5] l. c. vergl. weiter RUBENS u. ASCHKINASS, WIED. Ann. **64.** 584. 18 sowie: JULIUS, Arch. néerl. **22.** 310. 1888, und „Die Licht- und Wärmestrahlung verbrann Gase". Berlin. 1890. — [6] Z. anorg. Chem. **38.** 53. — [7] Vergl. E. PRINGSHEIM, Sur le rayon ment des gaz. Rapp. Congr. Phys. Paris. 1900. **2.** p. 121. — [8] l. c. p. 5—52.

CO, CO_2, H_2, H_2O bestehenden Gases der Aureole) zu rund 1500° C. Die „chemische“ Temperaturbestimmung gründet sich auf den Nachweis, daß im Zwischenraum zwischen dem inneren (grünen) Flammenkegel und dem äußeren Flammensaum, in welchem die völlige Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser stattfindet, das Wassergasgleichgewicht besteht.[1]

Flammen von den gewöhnlichen Dimensionen sind nicht undurchsichtig. Da die Durchsichtigkeit mit zunehmender Dicke der Flamme rasch abnimmt, so erhöht sich die Helligkeit von Spektrallinien bedeutend, wenn man nach Flammen von möglichst großer Dicke blickt. Nach ROSETTI[2] sind Bunsenflammen von weniger als 1 m Dicke für die von ihnen ausgesandten Wellenlängen bereits vollständig undurchsichtig, strahlen also dann bereits so wie der schwarze Körper.

Die Temperatur des heißesten Teiles der Bunsenflamme, nämlich der äußeren Oxydationszone, ergibt sich, gemessen mit Thermoelementen, nach Extrapolation auf unendlich geringe Dicke der Drähte zu 1785° C.,[3] welcher Wert allerdings hinter der wirklichen Temperatur noch etwas zurückbleiben möchte. Ebenfalls nur eine untere Grenze für diese liefert die Bemerkung BUNTES,[4] daß man einen haarfeinen Platindraht in der Bunsenflamme zum Schmelzen bringen kann, was einer Temperatur von etwa 1800° C. entspricht, da der Schmelzpunkt des Platins bei 1780° liegt.

Benötigt man zum Verdampfen der zu untersuchenden Substanzen höhere Temperatur, so steht die Knallgasgebläseflamme zur Verfügung. Doch findet sie nicht viel Anwendung, da das Einbringen der Substanzen in die Flamme gewisse Schwierigkeiten macht. Sie hat mit der Bunsenflamme den Vorteil gemein, fast lichtlos zu sein; im Spektrum dieser Flamme kommen nur im Ultraviolett die Wasserbanden vor. Die im Knallgasgebläse zu erhaltenden Spektren nähern sich sehr denen des elektrischen Lichtbogens, sind aber frei von dessen störenden Kohlenstoffbanden. — Sehr hohe Temperatur haben auch nicht leuchtende Acetylenbrenner und Sauerstoffleuchtgasflammen. Solche sind neuerdings von HAGENBACH nnd KONEN bei der Herstellung ihres Atlasses mit Vorteil verwendet worden, da diese Flammen, wie Gebläseflammen, horizontal gestellt werden können, so daß man die zu verdampfenden Substanzen als Pulver bequem von oben in die Flamme einstreuen kann. Man gewinnt nebenbei den Vorteil, in Richtung der Flammenachse beobachten zu können, wobei wegen der größeren Schichtdicke vermehrte Lichtstärke erzielt wird.

Kühle Flammen erhält man, wenn man dem brennbaren Gasgemisch indifferente Gase, wie Stickstoff oder Kohlensäure, in größerer Menge beimischt. Flammen mit beliebig niedrigen Temperaturen kann man durch Entzündung von Gemischen von Schwefelkohlenstoff mit Luft[5] herstellen.

Die niedrigste Temperatur, bei der man in Schwefelkohlenstoffflammen die Natriumlinie sieht, liegt nach PRINGSHEIM bei 1300° C. Entzündet man die Dämpfe, die aus einer flachen mit Schwefelkohlenstoff beschickten Schale sich entwickeln, so erhält man eine wohl sichtbare Flamme, deren Temperatur nur etwa 150° beträgt. Die Emission dieser Flamme gehört daher sicher in das Gebiet der chemischen Lumineszenz, ebenso wie die Leuchterscheinung von Gemischen von Brom und Ammoniak, Chlor und Acetylen.[6]

Die Spektra brennbarer Gase können manchmal in ihren Flammen beobachtet werden, häufig .erhält man jedoch auf diesem Wege stetige Spektra, offenbar wegen zu großer Dichte der in den gewöhnlichen Flammen glühenden

---

[1] Zu diesem Gleichgewicht gehören außer CO, CO_2, H_2, H_2O noch kleine, analytisch jedoch sicher erkennbare Mengen von Methan und Formaldehyd. — [2] Ann. chim. phys. (5) **18.** 457. — [3] MC. CRAE, WIED. Ann. **55.** 95. 1895 und WAGGENER, WIED. Ann. **58.** 579. 1896; vergl. auch HABER, Thermodynamik der Gasreaktionen. München. 1905. p. 280. — [4] Journ. f. Gasbel. 1898. 20. — [5] PRINGSHEIM, WIED. Ann. **49.** 347. 1893. — [6] Vergl. TRAUTZ, Zeitschr. phys. Chem. **53.** 1. 1905.

Gase. Brennendes Cyan gibt das Bandenspektrum des Cyans; Ammoniak, mit Wasserstoff oder Leuchtgas zusammen verbrannt, gibt das Bandenspektrum des Ammoniaks. Dagegen kann z. B. das Spektrum des Wasserstoffs auf diese Weise nicht erhalten werden, sondern nur dasjenige des Wassers.[1]

Die Empfindlichkeit des spektroskopischen Nachweises eines Metalles durch Verdampfen seiner Salze in der Bunsenflamme ist häufig ungeheuer groß, wie die nachfolgende Tabelle zeigt.

Es sind spektroskopisch noch erkennbar nach KIRCHHOFF und BUNSEN,[2] wenn in dem von der Flamme eingenommenen Raum enthalten sind:

$^1/_{60000}$ mg Li	$^1/_{25000}$ mg Cs
$^1/_{14000000}$ mg Na	$^1/_{50000}$ mg Ca
$^1/_{3000}$ mg K	$^1/_{30000}$ mg Sr
$^1/_{7000}$ mg Rb	$^1/_{2000}$ mg Ba

$^1/_{2000}$ mg Jn (nach CAPPEL)
$^1/_{100000}$ mg Tl (nach CROOKES).

Die Empfindlichkeit ist verschieden, je nach der Art des Salzes, da es auf die Verdampfbarkeit desselben ankommt. Nach KIRCHHOFF und BUNSEN sind die Chloride am geeignetsten. Es empfiehlt sich daher, die zu untersuchende Salzperle, wenn sie teilweise oxydisch ist, mit Salzsäure zu befeuchten.

Da sämtliche Salze des Natriums in der Flamme dasselbe Spektrum geben, so folgt, daß dasselbe von dem den verschiedenen Salzen gemeinsamen Bestandteil, nämlich dem Natrium, herrührt. In der Tat gibt der glühende Dampf des Natriums für sich allein dasselbe Spektrum (bei mäßigen Temperaturen die beiden Linien D_1 und D_2 des Sonnenspektrums).

Es gilt aber nicht allgemein, daß in den Flammenspektren die Linien des Metalles auftreten, vielmehr werden vielfach daneben oder auch ausschließlich die Sprektren der Salzdämpfe und diejenigen der Oxyde gesehen, wie MITSCHERLICH[3] nachwies. Z. B. sind die Spektra der Chloride der alkalischen Erden in der Bunsenflamme ein Gemisch aus den Metall- und Oxydspektren, während die Halogensalze des Kupfers darin nur die Spektra von bezw. Chlor-, Brom-, Jodkupfer geben.

Die Metalle mögen in der Flamme teils durch die Dissoziation des Salzdampfes entstehen, z. B. bei Chlornatrium nach der Gleichung: $NaCl = Na + Cl$ Hiermit steht im Zusammenhang, daß die Metallinien in Flammen, denen man Salzsäure oder Salmiak zuführt, abgeschwächt werden (MITSCHERLICH) wegen der Zurückdrängung der Dissoziation nach den Grundsätzen der Massenwirkung Zum anderen Teil rührt aber das Metall von der Reduktion des Salzes her durch den Wasserstoff der Flamme. Diese Reduktion kann man außerhalb der Flamme durch folgenden Versuch erkennen (PRINGSHEIM):[4] Ein Porzellanrohr wird mit einem Natrium-Salz beschickt, mit Luft, Stickstoff oder Kohlensäure gefüllt, vorn und hinten mit Glimmerblättchen verschlossen und auf 1060° erhitzt. Dann sieht man weder in Emission, noch in Absorption die D-Linien. Wird aber in das Rohr Wasserstoff oder Leuchtgas eingefüllt, so treten dieselben auf, offenbar deswegen, weil Natriumdampf entstanden ist. Die Natriumlinien werden auch gesehen, wenn das Rohr mit Luft gefüllt ist und neben dem Salz Eisen, Koh

---

[1] Über Flammenspektren siehe H. C. DIBBITS, POGG. Ann. **122.** 497. 1864. — D Wasserstofflinien sind übrigens in der Konverterflamme beim Bessemerprozeß gesehen worde HARTLEY, Phil. Trans. **185 A.** 1041. — [2] POGG. Ann. **110.** 161. 1860; **113.** 337. 1861. — [3] POGG. Ann. **116.** 499. 1862 und **121.** 459. 1864. Vergl. auch LOCKYER, Phil. Trans. **16** 639. 1873. — [4] WIED. Ann. **45.** 428. 1892. PRINGSHEIM hat diesen Versuch anders interpretiert. Vergl. die Kritik KAYSERS: Handbuch der Spektroskopie. **2.** p. 150. 1902.

oder Aluminium als Reduktionsmittel angewandt werden. Ebenso erscheinen dieselben, wenn in der Röhre metallisches Natrium verdampft wird. — Vermindert man die reduzierende Wirkung der Flamme durch Einleiten von Chlor oder Chloroform, so werden die Metallinien geschwächt (MITSCHERLICH), was im Sinne der dargelegten Auffassung ist.

Aus der anscheinend elektrolytischen Leitfähigkeit der mit Salzen gespeisten Flammen schließt man, daß die Salze in den Flammen außerdem bis zu einem gewissen Grade elektrolytisch dissoziiert, in ihnen also auch (elektrolytische) Ionen vorhanden seien. Vorübergehend schien es, als ob zwischen der Ionenkonzentration, genauer gesagt: zwischen der Leitfähigkeit der Flammen, und der Helligkeit der Spektrallinien ein einfacher Zusammenhang stattfinde,[1] jedoch hat sich dies später nicht bestätigt, so daß es also wahrscheinlich nicht Ionen sind, welche in der Flamme leuchten.[2]

2. Bogenspektra. Zur Verdampfung der schweren Metalle und ihrer Salze ist die Temperatur der Bunsenflamme nicht hoch genug. Um die Spektra von deren Dämpfen zu beobachten, muß man daher den elektrischen Lichtbogen oder den Induktionsfunken anwenden. Aber auch die Spektra der Leichtmetalle erscheinen im Lichtbogen verändert, indem einesteils die Banden der Verbindungen verschwinden, andernteils neue Metallinien auftreten, welche in der Flamme wegen zu großer Lichtschwäche nicht gesehen werden.

Zur Untersuchung im Bogen eignen sich namentlich die Metalle, sei es in reiner Form oder in Gestalt ihrer Salze. Die Metalloide sind in elementarer Form zur Untersuchung im Bogen meist ungeeignet, weil sie zu niedrig sieden, wodurch die Dampfentwickelung zu rapid wird. Wendet man sie aber in Form von Salzen an, so kommt merkwürdigerweise nur das betreffende Metallspektrum zur Entwickelung. Wenn man den Grund für dieses Verhalten aufklären könnte, würde man wohl zugleich erfahren, warum die Metalloide im Sonnenspektrum gänzlich zurücktreten.

Die Bogenspektra besitzen die größte Intensität im sichtbaren Spektrum, entsprechend den im Lichtbogen herrschenden Temperaturen.

Die Temperatur des Kohlebogens ist diejenige, bei der die Kohle lebhaft verdampft. Die Verdampfung findet hauptsächlich am positiven Krater statt, der sich dabei aushöhlt. Er strahlt das meiste Licht aus und es berechnet sich aus der Emission unter Benutzung der Strahlungsgesetze des schwarzen Körpers (vergl. § 3) für den positiven Krater eine Temperatur von 3930° C, bezw. von 3480° C, je nachdem man die für die Strahlung des schwarzen Körpers oder die für die Strahlung des Platins ermittelten Konstanten verwendet.[3] Diese Temperatur ist von der Stromstärke jedenfalls nicht sehr abhängig, dagegen kann die Temperatur im Lichtbogen selbst höher sein und zwar um so höher, je größer die Stromstärke ist.[4] Anderseits ist die Temperatur an der negativen Kohle um rund 1000° geringer als an der positiven. Auf ihr schlagen sich pilzförmige Höcker von Graphit nieder, die wohl als von der positiven Kohle herüber sublimierte Kohle zu betrachten sind. Entsprechend den verschiedenen Temperaturen im Bogen fallen die Spektra an den einzelnen Stellen verschieden aus, insbesondere treten in der Nähe der Kathode Banden von Oxyden, speziell beim Calcium- und Baryumspektrum, auf.

Das Spektrum des elektrischen Lichtbogens, der in Luft brennt, besteht zunächst aus dem sehr linienreichen Spektrum des Kohlenstoffs und des Cyans, welch letzteres sich aus dem Stickstoff der Luft und dem Kohledampf bildet.

---

[1] ARRHENIUS, WIED. Ann. **42**. 18. 1891. — [2] WILSON, Proc. Roy. Soc. **65**. 120. 1899 und Phil. Trans. **193** A. 89. 1899. — [3] LUMMER u. PRINGSHEIM, Verh. deutsch. phys. Ges. **1**. 215. 1899. — Neuere Bestimmungen haben für den positiven Krater 3700° absolut und für den negativen 3140° absolut ergeben. REICH, Physikal. Zeitschr. **6**. 73. 1906. — [4] VIOLLE, Compt. Rend. **119**. 949. 1894.

Außerdem treten noch zahlreiche Metallinien auf, welche von den Verunreinigung der Kohle herrühren. Die häufigsten darunter sind: Fe, Ca, Mn, Al, Mg, As. Dadurch wird die Untersuchung von Spektren im Lichtbogen sehr erschwe Doch tritt glücklicherweise das Spektrum der Kohle und ihrer Verunreinigung zurück, wenn Metalle oder deren Salze in den Bogen eingeführt werden.

Von weiteren Vorgängen im Lichtbogen ist noch die Bildung von Stic oxyd zu erwähnen durch Verbindung des Stickstoffs und Sauerstoffs der Luft Brennt der Bogen in einer Wasserstoffatmosphäre, so bildet sich Acetylen brennt er in Wasserstoff und Stickstoff, so erhält man Blausäure.[3]

Die Einführung der zu untersuchenden Substanzen geschieht entweder s daß man in eine Höhlung der positiven Kohle ein Stückchen der Substanz le oder die Kohle mit einer axialen Bohrung versieht und diese mit der Substa ausfüllt. Bei vielen Metallen, z. B. bei Al, Pb, Cd, Fe, Cu, Mg, Tl, Zn, Sn kar man zu Elektroden die Metalle selbst nehmen; manchmal stößt man dabei a Schwierigkeiten wegen zu schlechten Brennens des Lichtbogens.

Schon in § 2 wurde erwähnt, daß im Bogenspektrum häufig Emission linien „umgekehrt" gesehen werden, d. h. so, daß sie in der Mitte dunkel e scheinen. Dies ist so zu erklären, daß das vom Kern des Bogens ausgestrahl Licht von der kühleren Dampfhülle absorbiert wird.

Entwirft man mit einer Linse ein Bild des Bogens auf dem Spalt d Spektroskops und steht dieser senkrecht zu den Elektroden, so sieht man d Spektrum zusammengesetzt aus Linien, welche durch das ganze Gesichtsfe gehen, und aus solchen, welche nur den mittleren Teil desselben einnehme Nun entspricht bei dieser Anordnung der mittlere Streifen des Gesichtsfeldes de Kern des Bogens, die seitlichen seinen Randpartien. Der mittlere Teil gibt al die Emission der heißesten Stelle des Bogens. Hier sieht man Linien, welc in den Randpartien wegen zu großer Lichtschwäche nicht auftreten. Man b kommt also nebeneinander die Spektra des vorliegenden Dampfes bei verschieden Temperaturen, so daß man den Einfluß der Temperatur bequem erkennen kan Dies ist LOCKYERS Methode der langen und kurzen Linien. Die langen Lini zeigen sich häufig in der Mitte verbreitert, was damit zusammenhängt, daß d Spektrallinien mit zunehmender Dichtigkeit des Dampfes im allgemeinen si verbreitern. Gleichzeitig erkennt man durch das Studium solcher Spektren n langen und kurzen Linien, daß die langen Linien, welche also schon b niedrigeren Temperaturen sichtbar sind, keineswegs die hellsten zu se brauchen.

3. Funkenspektra. Das allgemeinste Mittel, um Substanzen zu ve dampfen und leuchtend zu machen, besteht in der Anwendung elektrischer En ladungen. Zur Herstellung von elektrischen Funkenentladungen dient entwed eine Hochspannungsbatterie oder eine Elektrisiermaschine oder — am häufigst — ein Induktorium. Wird dieses mit einem Batteriestrom bestrieben, so komr im Sekundärstrom, der den Funken liefert, nur der Öffnungsstrom zur Geltun die beiden Elektroden des Funkens sind daher als Anode und Kathode unte scheidbar. Der negative Pol der Funkenstrecke ist an dem blauen Lichtschei der ihn in Luft umgibt, wenn die Elektroden aus Platin bestehen, leicht kenn lich. Dieses blaue Licht besteht aus dem Bandenspektrum des Stickstoffs. B Einschaltung einer Leydener Flasche in den Sekundärkreis geht das Bandenspe trum in das Linienspektrum des Stickstoffs über.

Die Funkenspektra sind je nach den gewählten elektrischen Verhältniss der Entladung sehr veränderlich in bezug auf die Zahl und die relative Stär der auftretenden Linien. Die wesentlichsten Einflüsse üben die Länge des Funke

---

[1] DEWAR, Proc. Roy. Soc. 30. 85. 1880. — [2] BERTHELOT, Compt. Rend. 54. 64 1862. — [3] DEWAR, c. l.

die Kapazität und die Selbstinduktion im Stromkreis aus,[1] da von diesen Faktoren die in einer Entladung verschwindende elektrische Energie und damit die Wärmeerzeugung abhängt, während die Länge des Funkens den durch die erzeugte Wärme gleichzeitig zu erhitzenden Gasraum und somit die zu erreichende Temperatur bestimmt. Selbstinduktion schwächt und Kapazität verstärkt die Linien, namentlich diejenigen, welche nicht zu Serien gehören.[2]

Durch die Einschaltung von Leydener Flaschen wird der Funke kürzer, aber brillanter, was damit im Zusammenhang steht, daß die in einer Entladung übergehende Elektrizitätsmenge größer ist, während die Spannung durch die als Kondensatoren wirkenden Leydener Flaschen herabgemindert wird, so daß die Elektrodenentfernung verringert werden muß. Die Anwendung so kondensierter Funken empfiehlt sich deswegen, weil die Metalllinien in ihm die Luftlinien bedeutend an Intensität übertreffen, während dies im nicht kondensierten Funken umgekehrt ist. Die Leydener Flaschen bringt man so an, daß der eine Pol der Sekundärspule des Induktoriums mit der inneren, der andere Pol mit der äußeren Belegung der Flasche verbunden wird. Zwei weitere Drähte gehen dann von den Polen des Induktoriums nach den Elektroden der Funkenstrecke. Bei eingeschalteter Flasche bilden sich bei der Entladung Oszillationen aus, es wird daher die Natur der Entladung durch Einschaltung einer Flasche nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ geändert.

Man kann vermuten, daß die Oszillationen auf die Zusammensetzung der Funkenspektra spezifische Einflüsse ausüben, und daß sie wesentlich beteiligt sind an auffallenden Unterschieden, die zwischen Funken- und Bogenspektren desselben Elementes bestehen. Zu den Bogenlinien treten im Funken häufig neue starke Linien hinzu, während andere Linien in ihrer relativen Intensität geändert erscheinen. Ob diese Veränderungen sämtlich durch höhere Temperaturen erklärbar sind, oder durch damit in Zusammenhang stehende chemische Veränderungen, speziell Dissoziation der Elemente, oder ob die reguläre Strahlung durch Lumineszenz, hervorgerufen durch die elektrischen Oszillationen, getrübt ist, bleibt noch zu entscheiden.

Fügt man in einem der zur Funkenstrecke führenden Drähte Selbstinduktion ein, bestehend aus einer in Öl eingebetteten Teslaspule, so nähern sich die Funkenspektra in ihrem Aussehen den Bogenspektren, namentlich nimmt die relative Intensität im Ultraviolett ab. Im gewöhnlichen Funken ist die Intensität der ultravioletten Strahlen ungemein groß. Nach A. PFLÜGER,[3] der die Energieverteilung im Funkenspektrum neuerdings mit der Thermosäule von RUBENS[4] gemessen hat, liegt die Strahlung maximaler Intensität im Funkenspektrum des Eisens bei etwa $\lambda\, 275\, \mu\mu$, des Magnesiums bei $\lambda\, 280\, \mu\mu$, des Aluminiums und anderer Elemente sogar bei noch kleineren Wellenlängen als $\lambda\, 260\, \mu\mu$. Darf man die Funkenspektra als reguläre Wärmestrahlung ansehen und will man außerdem annehmen, daß die gemessenen Intensitäten schwarzer Strahlung entsprechen, so würden sich daraus nach den Gesetzen, die für schwarze Strahlung gelten, Temperaturen zwischen 11000 und 12000° ergeben.

Daß die Temperatur des Funkens tatsächlich sehr hoch sei, darf man aus dem Umstand schließen, daß im elektrischen Funken alle Stoffe, einschließlich der Kohle, verdampfen. Bisher war man auch allgemein geneigt, den Funken für außerordentlich heiß zu halten, und konnte dann die besonderen Spektrallinien der Metalle, welche in deren Funkenspektren auftreten, eben dieser hohen Temperatur zuschreiben. Je nachdem nun Sternspektra mehr die Funken- oder mehr die Bogenlinien der Metalle enthielten, schloß man auf deren höhere oder

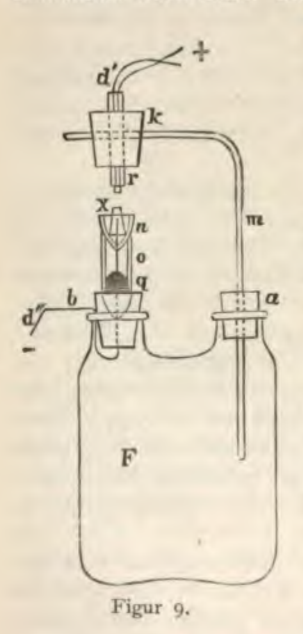
[1] Vergl. G. A. HEMSALECH, Recherches sur les spectres d'étincelles. Thèse. Paris. 1901. — [2] Vergl. A. S. KING, Über die Ursachen der Veränderlichkeit der Funkenspektren. Astrophys. Journ. **19**. 225. 1904. — [3] DRUDES Ann. **13**. 892. 1903. — [4] HAGEN u. RUBENS, ebenda **8**. 1. 1902.

niedrigere Temperatur.[1] Diese Folgerungen sind aber durch ne obachtungen sehr erschüttert worden. Es hat sich zunächst gezeigt Bogenspektrum der Metalle in deren Funkenspektrum übergeht, wenn zwischen Elektroden aus den zu untersuchenden Metallen in einer A aus Wasserstoff brennt. Dasselbe findet statt, wenn der Bogen unter Wass Weiterhin ist es gelungen, das Bogenspektrum auch in Luft in das Funke überzuführen, und dabei hat sich zur Überraschung herausgestellt, gerade dann stattfindet, wenn die Temperatur des Bogens erniedrigt

Die Versuche bezogen sich namentlich auf das Spektrum des M das im gewöhnlichen Bogenspektrum eine sehr starke Linie bei λ 435 während sein Funkenspektrum durch die Linie λ 4481 ausgezeichnet gelang es, durch Verringerung der Stromstärke, wodurch also die Temp Bogens sinken muß, im Bogenspektrum die letztere Linie so stark wie in spektrum werden zu lassen, während die erstere gleichzeitig sich mehr abschwächte.[2] Es mag sein, daß die Anähnlichung des Bogenspektrur Funkenspektrum unter Wasser und in der Wasserstoffatmosphäre ebe Temperaturerniedrigung herrührt, wenn man bedenkt, daß Wasserstoff eir so starke Wärmeleitfähigkeit besitzt, wie Luft.

Nach diesen Erfahrungen wäre also die Temperatur im Fun Umständen sogar niedriger anzusetzen, als im Bogen. Durch diese noch bestehenden Widersprüche in der Schätzung der Temperaturen d entsteht eine bedauerliche Unsicherheit in der Beurteilung der Funke

Man untersucht im elektrischen Funken sowohl feste Stoffe, wi manchmal auch Gase. Stoffe von genügendem Leitvermögen, z. B. Meta einfach so untersucht, daß man sie zu macht. Dabei bekommt man neben den die Luftlinien in das Spektrum. Am komp gestaltet sich die Untersuchung des Kohle denn hier können neben dem Linienspek Kohlenstoffs und dem Linien- und Bande des Stickstoffs folgende Verbindungsspektra Das SWANsche (Kohlenwasserstoff-)Spektrum, in einer Wasserstoffatmosphäre bei schwacher die Banden des Cyans; die Banden des dampfes, wenn die Kohlen feucht sind, daz Wasserstoff- und Sauerstofflinien, oder, Funken schwach ist, Ammoniaklinien; Ko linien in der Aureole des Funkens. In ges Gefäßen, in Luft, bemerkt man auch die tionsbanden des Stickstoffdioxyds.



Figur 9.

Sind Salze zu untersuchen, so verwe zweckmäßig einen von VOGEL[4] angegebenen, abgebildeten, einfachen Apparat, Figur 9. zweihalsige WOULFsche Flasche, mit zwei du Korken *a* und *b* versehen. Durch *b* wird chen *o* gesteckt, in das unten ein Platindral geschmolzen ist, der mit dem negativen Pol d tors verbunden wird. In das Röhrchen *q* wird etwas Quecksilber geg das Hütchen *n* aufgesetzt, welches zur Aufnahme der Salzlösung dien einem Platindraht versehen ist, der in das Quecksilber taucht.

[1] Vergl. NORMANN LOCKYER, Inorganic evolution, as studied by spektroanalys 1900. — [2] HARTMANN u. EBERHARDT, Sitz. Ber. Akad. Berl. 1903. 40. — ebenda. 1903. 234. — [3] Vergl. EDER u. VALENTA, Wien. Denkschr. 60. 241 [4] Praktische Spektralanalyse. 2. Aufl. 1889.

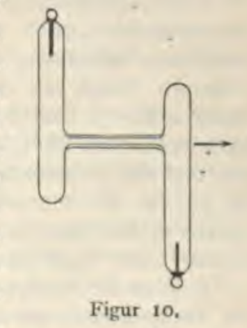
Über den Platindraht stülpt man ein konisches Haarröhrchen *x*, das über den Rand von *n* herausragen soll. Dasselbe hat den Zweck, die Lösung anzusaugen, wodurch verhindert wird, daß der Funke unregelmäßig auf der Flüssigkeitsoberfläche hin und her springt. Der Kork *a* führt den beweglichen Glasstab *m*, der einen Kork *k* mit dem positiven Pol *d'* trägt, welch letzterer aus einer Schleife von Platindraht, die durch das Glasrohr *r* gesteckt ist, gebildet wird. Das Hütchen *n* füllt man zur Hälfte mit der zu untersuchenden Salzlösung. Man verwendet Funken von 2—3 mm Länge. Nach Lecoq[1] verwendet man am zweckmäßigsten die Lösungen der Chloride.

Man sieht dann nur die Linien des Metalls der Salze. Linien der Metalloide treten nur auf, wenn man den Funken sehr stark (durch Leydener Flaschen) kondensiert. Man kann dann in Sulfiden, Phosphaten, Karbonaten bezw. die Linien des Schwefels, Phosphors und der Kohle auftreten sehen. Die reinen Säuren geben ebenfalls die Spektra der Metalloide, doch verschwinden diese, sobald gelöstes Metall vorhanden ist.

Eine andere Anordnung, welche Bunsen zur Untersuchung der Funkenspektren der seltenen Erden anwandte, besteht darin, Holzkohlen, die durch Glühen und Auskochen mit Salzsäure und Flußsäure gereinigt sind, als Elektroden zu verwenden und diese mit der Salzlösung zu tränken. Diese Methode ist neuerdings von Hagenbach und Konen bei der Herstellung ihres Atlasses vielfach in Anwendung gebracht worden. Es ist dabei zu beachten, daß Holzkohle nie völlig von Aschenbestandteilen zu befreien ist. Namentlich Calciumlinien können nicht völlig entfernt werden.

Vor kurzem wurde zur Untersuchung der Spektra der Metallsalze und Metalle eine Anordnung empfohlen, welche auf dem Prinzip des Wehnelt-Unterbrechers beruht. Wenn zwei Platindrähte in die Lösung eines Metallsalzes eintauchen und in einen Stromkreis mit etwa 110 Volt Spannung eingeschaltet werden, so gerät die Umgebung der Kathode ins Glühen, indem der Mantel von Wasserstoff, mit dem die Elektrode sich belegt, einen sehr hohen Widerstand an dieser Stelle des Stromkreises erzeugt. In dem Lichte, das an der Elektrode auftritt, erkennt man das Linienspektrum des Metalles, dessen Salz im Elektrolyt aufgelöst ist. Die Methode läßt sich auch dahin abändern, daß als Kathode ein Draht aus dem zu untersuchenden Metall genommen wird und als Elektrolyt Schwefelsäure 1 : 20 oder Salpetersäure 1 : 4. Um Knallgasexplosionen zu vermeiden, führt man die Kathode durch ein Glasrohr, das etwa 1 cm tiefer in den Elektrolyten hinabreicht, als jene. Die Anode wird zweckmäßig um das Glasrohr außerhalb herumgeschlungen.[2]

4. **Entladungsröhren.** Gase werden im allgemeinen im gasverdünnten Raum von Vakuumröhren den Funkenentladungen ausgesetzt, um spektroskopisch untersucht zu werden. Der Grund liegt hauptsächlich darin, daß man von Gasen, wie Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Chlor u. s. w. meist stetige Spektra bekommt, wenn man sie bei Atmosphärendruck zum Glühen bringen wollte, etwa durch Verwendung langer Lichtbögen, wie sie durch hochgespannten Wechselstrom hergestellt werden können. Hiervon wird man frei, wenn man die Gase unter vermindertem Druck den Entladungen in Vakuumröhren aussetzt.



Figur 10.

Eine zweckmäßige Form derselben stellt Figur 10 dar. Das Leuchten findet namentlich in dem verengten Teil der Röhre statt. Man blickt mit dem Spektroskop der Länge nach (in der Richtung des Pfeiles)

[1] Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux. Paris. 1874. — [2] Vergl. E. Hoppe, Elektrotechn. Zeitschr. 1900. p. 507 und W. v. Bolton, Zeitschr. Elektrochemie. 9. 913. 1903.

durch die Röhre hindurch. Als Elektrodenmaterial empfiehlt sich vielfach Aluminium, da es weniger zerstäubt als Platin. Auch hat es die Eigenschaft, Spuren von Stickstoff und Kohlenstoffverbindungen zu absorbieren. Für Sauerstoffröhren ist es aber unzweckmäßig, da Aluminiumelektroden in diesem Gas stets Kohlenoxyd abgeben. Hier sind Platinelektroden vorzuziehen, die naturgemäß auch zur Untersuchung der Halogene, des Phosphors und Schwefels verwendet werden müssen.

Die Füllung der Röhren muß sehr vorsichtig geschehen, da kleine Verunreinigungen mit fremden Gasen der spektroskopischen Untersuchung sehr störend sein können. Am widrigsten sind die Spektren des Kohlenstoffs und seiner Wasserstoff, Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen, bezw. also das Linienspektrum des Kohlenstoffs, das SWAN-Spektrum, das Kohlenoxyd- und Cyanspektrum. Außer dem organischen Staub scheinen die Fettdichtungen der Hähne u. s. f. die Hauptquelle dieser verunreinigenden Spektren zu sein. Kohlenoxyd ist namentlich in Sauerstoffröhren störend, zusammen mit dem Linienspektrum des Kohlenstoffs; Cyan in Stickstoffröhren. Um sich von der Störung der Kohlenoxydbanden und Kohlelinien zu befreien, empfehlen HAGENBACH und KONEN Einschaltung von Kapazität, sowie Vorschaltung einer Funkenstrecke vor die Röhre. Bei passender Länge der Funkenstrecke nimmt die Stärke der verunreinigenden Spektren auf ein Minimum ab. Als weitere Verunreinigungen hat man bei starken Entladungen Natrium, Calcium, Aluminium aus dem Glas der Kapillare.

Die mit dem zu untersuchenden Gase gefüllten Röhren werden auf einige Millimeter Quecksilberdruck ausgepumpt und hierauf zugeschmolzen. Anfänglich zeigen sie häufig die Linien des Quecksilbers, das jedoch, wenn die Entladun hindurchgeht, von den Elektroden bald absorbiert wird.[1] Zur Abhaltung de Quecksilberdämpfe kann man zwischen Pumpe und Vakuumröhre eine U-Röhr mit Schwefelstücken und dahinter eine solche mit Kupferspänen einschalte Durch längeren Gebrauch verändert sich das Spektrum des eingeschlossene Gases häufig infolge chemischer Reaktionen, sowie durch Okklusion der Gase den Elektroden. Am stärksten tritt die letztere bei Argon auf. Röhren m Argon werden nach längerem Gebrauch so leer, daß keine Entladungen me durchgehen.

Soll vermieden werden, daß ultraviolette Strahlung absorbiert wird, so ve wendet man Glasröhren mit eingeschliffenem Quarzstöpsel oder auch das neue dings von SCHOTT in Jena hergestellte ultraviolettdurchlässige Glas.

In einem Gemisch von Gasen sieht man nicht immer die Spektra all vorhandenen Gase. Welche Gase leuchten, hängt sowohl von dem Menge verhältnis derselben, als von der Intensität der Entladung ab. Luft gibt b höherem Druck nur das Stickstoffspektrum, bei niederem erscheint auch das d Sauerstoffs. 1 Teil Argon ist noch in 2000 Teilen Helium sichtbar; dageg kann man erst 25 % Helium in Argon erkennen.[2] — Auch in Vakuumröhren die Art der Entladung von Einfluß auf das Spektrum, ebenso, wie dies ob (p. 36) für Funkenentladungen angemerkt wurde. Z. B. geht das rote Argo spektrum bei Einschaltung eines Kondensators, also bei oszillierender Entladu in das blaue Spektrum über.[3]

Was die Temperatur in Vakuumröhren anlangt, so fand WIEDEMANN,[4] d die Temperatursteigerungen in verschieden weiten Teilen umgekehrt sich verhalt wie die Querschnitte der Röhre. Kapillare Teile der Röhre erhitzen sich de gemäß sehr bedeutend, auch wenn die Temperatur in weiteren Teilen der Röh

---

[1] Vergl. M. W. TRAVERS, Experimental Study of Gases. London. 1901. p. 313.
[2] COLLIE u. RAMSAY, Proc. Roy. Soc. **59.** 257. 1896. — [3] TROWBRIDGE u. RICHAR Amer. J. of sc. (4) **3.** 15. 1897. — [4] POGG. Ann. **158.** 1876.

niedrig bleibt. Nach WARBURG[1] ist die Wärmeentwickelung an jeder Stelle des Rohres durch die Stromarbeit gegeben, nämlich durch

$$q = 0{,}237 \frac{v\,i}{r^2 \pi} \quad ,$$

wenn q die Wärmeentwickelung, v den Potentialgradienten pro Zentimeter, i die Stromstärke und r den Radius der Röhre bedeutet. Danach lassen sich nach den Gesetzen der Wärmeleitung die Temperaturen an den einzelnen Stellen der Röhren berechnen. In Übereinstimmung mit der Rechnung fand WOOD[2] z. B. in einem Vakuumrohr von 1,5 cm Durchmesser, das mit Stickstoff von 5 mm Druck gefüllt war, eine Erwärmung von 23° bis 73° für Ströme von 1 bis 4,6 Milliampères.

In Vakuumröhren können sich demnach hohe Temperaturen jedenfalls nur in kapillaren Verengungen finden. Daß in diesen tatsächlich sehr hohe Temperaturen herrschen, scheint mit Sicherheit aus dem Verhalten der Verunreinigungen hervorzugehen. Schon daß die Metalle der Glassubstanz der Kapillarröhren, Natrium, Calcium, Aluminium, sich gelegentlich spektroskopisch bemerkbar machen, deutet darauf hin, noch mehr die häufige Bildung von Cyan, das als endotherme Verbindung nur bei hoher Temperatur sich bilden kann, desgleichen das Vorkommen von Kohlenoxyd in Sauerstoffröhren, wo ohne ganz extreme Temperaturwirkung Kohlensäure zu erwarten wäre.

Da aber auch in den weiteren und kühleren Teilen der Vakuumröhren die in ihnen eingeschlossenen Gase zum Leuchten kommen, so ist klar, daß es sich an diesen Stellen nicht um normales Leuchten, sondern nur um eine Lumineszenz der Gase handeln kann. Von so erhaltenen Spektren kann man nicht ohne weiteres erwarten, daß sie übereinstimmten mit denen, welche durch Erhitzung der betreffenden Gase zum Glühen erhalten werden würden. Um so wichtiger ist es, zu erfahren, daß die Spektren in Vakuumröhren in den Fällen, wo man Flammen-, Bogen- und Funkenspektren von denselben Stoffen zum Vergleich heranziehen kann, mit diesen sehr häufig übereinstimmen. Als Beispiele seien die Linienspektra des Quecksilbers und Wasserstoffs erwähnt. Es zeigt dies jene bemerkenswerte, noch mehrfach zu erwähnende Unabhängigkeit der Emission von der Art der Erregung und lehrt, in wie hohem Maße die Spektren für die stoffliche Natur des emittierenden Körpers spezifisch sind. Daneben entstehen allerdings im Vakuumrohr manchmal gänzlich abweichend gebaute Spektren, wie das Bandenspektrum des Quecksilbers und das sogen. zweite Wasserstoffspektrum. Man spricht dann von „mehrfachen“ Spektren. Durch diese wird also die allgemeine Regel von der Eindeutigkeit der Beziehung zwischen Spektrum und chemischer Natur durchbrochen.

Lumineszenzspektren werden auch erhalten, wenn verdünnte Gase, in einem Glasrohr eingeschlossen, in ein elektrisches Wechselfeld gebracht werden, wie es gegeben ist zwischen den Endkondensatoren eines LECHERschen Drahtsystems. Man kann auch das Rohr mit äußeren Belegen versehen und an diese die Drähte eines TESLA-Transformators führen.[3] Da die Röhren unter diesen Umständen sich fast nicht erwärmen, so kann man auf diese Weise Dämpfe organischer Verbindungen, die durch höhere Temperatur zersetzt wurden, spektroskopisch untersuchen. Die Energiequelle zur Erzeugung der Lumineszenz ist hier durch die elektrischen Schwingungen gegeben.

Daß man es in Vakuumröhren häufig nicht mit reiner Wärmestrahlung zu tun hat, zeigt schon der Umstand, daß in Gasgemischen die Bestandteile häufig

---

[1] WIED. Ann. **54**. 265. 1895. — [2] WIED. Ann. **59**. 238. 1896. — [3] Vergl. EBERT, WIED. Ann. **53**. 144. 1894.

nicht gleichzeitig und nicht im Verhältnis zu ihrer vorhandenen Menge[1] oder der eine oder andere Bestandteil überhaupt nicht zum Leuchten kommen, wie man es erwarten müßte, wenn die Temperatur des kapillaren Entladungsraumes allein maßgebend für die Strahlung wäre. Anders, wenn dieselbe aus einer Transformation elektrischer Schwingungen hervorgeht. Dann werden vorherrschend diejenigen Stoffe leuchten, deren Vermögen, die vorhandenen elektrischen Schwingungen zu absorbieren, am meisten entwickelt ist.

Andererseits kann man die Spektren in Vakuumröhren auch nicht bloß als Lumineszenzen behandeln. Denn abgesehen von den zuvor erörterten Gründen für die extreme Temperatur der Gase in den kapillaren Teilen der Vakuumröhren ergab eine darauf gerichtete Untersuchung von LANGENBACH[2] über die Emission des Wasserstoffs in Vakuumröhren, daß sich die Energie der Strahlung den Gesetzen fügt, die für schwarze Strahlung gelten. Es fand sich nämlich, daß bei zunehmender Helligkeit, hervorgebracht durch wachsende Stromstärke, die photometrische Helligkeit, also auch die Energie, von H_β und H_γ stärker wächst als die von H_α. Nimmt man an, daß unter den Verhältnissen des Versuches für diese Wellenlängen schwarze Strahlung herrschte, so kann man aus den gemessenen Intensitäten durch Anwendung der Formel W. WIENs (siehe p. 21) die Temperatur berechnen. Aus den Intensitäten von H_α und H_β bei bestimmter Stromstärke erhält man dabei nach H. KAYSER[3] die ganz plausiblen Werte von 2200° und 2340°.

---

[1] Vergl. E. WAETZMANN, Über die Intensitätsverhältnisse der Spektra von Gasgemischen. DRUDEs Ann. **14.** 772. 1904. — [2] DRUDEs Ann. **10.** 789. 1903. — [3] BOLTZMANN-Festschrift. 1904. p. 38.

§ 5. Über den Bau der Linienspektra.

Abgesehen von der auffälligen Regelmäßigkeit, mit der die Linien in den ektren der Elemente zu Paaren oder Trillingen zusammenstehen, und von der gemein verbreiteten Zusammendrängung der Linien nach dem violetten Ende s Spektrums, lassen sich in den meist so linienreichen Emissionsspektren bei erflächlicher Betrachtung keine weiteren Gesetzmäßigkeiten erkennen. Auch hat : Rechnung bald gezeigt, daß in den Abständen der Linien harmonische Interlle nicht häufiger vorkommen, als die Wahrscheinlichkeit an und für sich vergt. Erst bei der eingehendsten Untersuchung hat sich die Menge der Linien m Blick entwirrt, und ist in einer Reihe von Linienspektren ein äußerst merkrdiger Konstruktionsplan entdeckt worden. Nachdem Balmer[1] den Typus r Verteilung der Spektrallinien zuerst beim Wasserstoff an den Tag gelegt tte, gelang es Rydberg.[2] und Kayser und Runge,[3] denselben Typus in weiterter Gestalt bei einer großen Anzahl von Elementen aufzufinden. Danach lt sich die Verteilung der Spektrallinien häufig durch Formeln darstellen von r Gestalt:

$$\lambda^{-1} = A - B m^{-2} - C m^{-4}$$

er:

)

$$\lambda^{-1} = A - B m^{-2} - C m^{-3} \quad .$$

Hier bedeuten A, B, C Konstante, die von der Natur des Stoffes abhängen, m ist die Reihe der ganzen Zahlen einzusetzen, die Wellenlänge λ pflegt man A. E. ($= 10^{-8}$ cm) auszudrücken. Dann bedeutet ihr reziproker Wert die ellenzahl pro Zentimeter Weglänge („Schwingungszahl").

Meist genügt eine derartige Formel zur Darstellung aller Linien des bechteten Elementes nicht, sondern es sind mehrere Formeln nötig, die sich durch : Werte der Konstanten A, B, C unterscheiden, ohne daß dieselben jedoch ganz ziehungslos zueinander dastünden. Alle Linien, welche sich derselben Formel terordnen, nennt man eine Linienserie. Findet man im Spektrum eines Elentes mehrere Serien, so unterscheidet man sie als Haupt- und Nebenserien, bei man naturgemäß die Serie der starken Linien als Hauptserie definiert. iufig stehen die Linien der Serien zu zweien oder dreien eng beisammen, durch man zwei oder drei fast gleichlaufende Serien erhält, die man dann eckmäßig auch als eine Serie von Zwillingen oder Trillingen auffassen kann.

Es sind bis jetzt Serien bei den Elementen der drei ersten Gruppen des

---

[1] Wied. Ann. **25.** 81. 1885. — [2] Zeitschr. physik. Chem. **5.** 227. 1890. — [3] Wied. ı. **41.** 302. 1890.

MENDELEJEFFschen Systems, außerdem bei Sauerstoff, Schwefel, Selen und beim Helium gefunden worden. Die übrigen Elemente zeigen nur Regelmäßigkeiten geringeren Grades;[1] aber auch die Spektren mit Serien lassen sich nicht immer ohne Rest in diese auflösen, z. B. gehören die einander entprechenden Linien Ca λ 4226, Sr λ 4607, Ba λ 5535 keinen Serien an. Um die Linien eines Spektrums in Serien unterzubringen, ist man zunächst auf Probieren angewiesen. Doch wird man in dem Aussuchen der zusammengehörigen Linien dadurch unterstützt, daß dieselben gleichen Habitus besitzen, in der Stärke gesetzmäßig nach Violett hin abnehmen und im magnetischen Feld eine qualitativ und quantitativ gleiche Zerlegung erfahren.

Wenden wir uns nun zur Diskussion der Formeln der Serien. Man sieht zunächst, daß die Linien sich bei wachsendem m, also bei abnehmender Wellenlänge, mehr und mehr zusammendrängen, um schließlich bei $m = \infty$ mit $\lambda^{-1} = A$ ihr Ende zu erreichen. Die Serien laufen also in eine Kante aus, die aus einer Häufung unendlich vieler Linien besteht. Es liegt diese Grenze in der Mehrzahl der Fälle im Ultraviolett, tatsächlich entzieht sie sich der Beobachtung, da die Stärke der Linien mit zunehmendem m immer mehr abnimmt. Sie kann also nur aus der Formel berechnet werden. (In der Tafel, Figur 29, ist die Grenze der Serien durch eine punktierte Linie eingetragen.)

Empirisch ergibt sich, daß zwei Serien desselben Elementes, von KAYSER und RUNGE als erste und zweite Nebenserie bezeichnet, dieselbe Grenze haben, also gleiches A. Besteht eine Serie aus Zwillingen und Trillingen nahe benachbarter Linien, so sind bei den Nebenserien die Differenzen der Schwingungszahlen aller Paare derselben Serie gleich. Es sind also von den sechs Konstanten der Doppel- oder neun Konstanten der Tripelserie: A_1, A_2, A_3; B_1, B_2, B_3; C_1, C_2, C_3 die B- und C-Konstanten einander gleich. Für die sogen. Hauptserien der Alkalien gilt dies aber nicht, hier nimmt die Schwingungsdifferenz der Paare mit wachsendem m ab, und zwar proportional der vierten Potenz von m, so daß für die Doppelserie ein gemeinsamer Konvergenzpunkt herauskommt. Damit werden für die Hauptserie A_1 und A_2, sowie B_1 und B_2 einander merklich gleich.

Der Anschluß der Rechnung an die Beobachtung ist bei den Seriengliedern mit niedrigem m ($= 2, 3$ ..) meist nicht vollkommen, indem die Unterschiede gegen die beobachteten Wellenlängen die mögliche Unsicherheit der Werte übersteigen. Für die höheren Glieder paßt nach RUNGE und PASCHEN[2] beim Helium und in der Sauerstoffgruppe die Formel (II) mit der zweiten und dritten Potenz von m besser; in den übrigen Fällen ist die nach geraden Potenzen fortschreitende Formel (I) von KAYSER und RUNGE der anderen etwas überlegen. Jene (II) ist von RYDBERG in der Gestalt gegeben worden:

$$\text{(III)} \qquad \frac{1}{\lambda} = A + \frac{B}{(m + \mu)^2} \quad ,$$

wobei m die Reihe der ganzen Zahlen durchlaufen und μ zwischen 0 und 1 liegen soll. Entwickelung dieses Ausdruckes in eine Reihe führt ihn in die Formel (II) über. Allerdings betrachtet RYDBERG die Zahl B als universelle Konstante. Dann enthielte die RYDBERGsche Formel nur zwei individuelle Konstanten an Stelle der drei Konstanten in Formel (I). In der Tat schwanken die B-Werte in (I) und (II) innerhalb enger Grenzen, nämlich zwischen 106152,4 für eine der Nebenserien des Heliums und 156662 für die erste Nebenserie des Aluminiums, deren B-Wert ganz abnorm hoch ist. Man kann daher wohl vermuten, daß B wirklich als universelle Naturkonstante behandelt werden kann,

[1] Vergl. H. KAYSER. Handbuch. 2. 573 ff. — [2] WIED. Ann. 61. 641. 1897. — Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Berlin. 1895. 639.

wenn die Formeln in anderer Weise vervollkommnet werden (s. w. u.). Der Zahlenwert N_0 dieser Konstante wäre nach RYDBERG, gemessen in ROWLANDschen Wellenlängen:

$$N_0 = 109\,675{,}0 \quad .$$

Setzt man diesen Wert für B in die Formel (III) ein und berechnet nach ihr die Gleichungen der Serien, wie RYDBERG tut, wobei freilich die Übereinstimmung mit der Erfahrung nicht so weit geht, als mit den Seriengleichungen (I), so findet man empirisch einen interessanten Zusammenhang zwischen der sogen. Hauptserie und der zweiten Nebenserie. Heißen für beide die Gleichungen beziehentlich:

$$\frac{1}{\lambda} = A - \frac{N_0}{(m + a)^2} \quad ; \quad \frac{1}{\lambda} = S - \frac{N_0}{(m + s)^2} \quad ,$$

so findet RYDBERG[1], daß die zweite Nebenserie mit $m = 2$ beginnt und die Hauptserie mit $m = 1$, und ferner, daß die erste Linie der zweiten Nebenserie identisch ist mit der ersten Linie der Hauptserie. Es soll sich nämlich ergeben:

$$A = \frac{N_0}{(1 + s)^2} \quad \text{und} \quad S = \frac{N_0}{(2 + a)^2} \quad ,$$

so daß sich die Gleichungen beider Serien zusammenfassen lassen in eine einzige von der Form:

$$\pm \lambda^{-1} = N_0 \left[(m + s)^{-2} - (n + a)^{-2}\right] \quad .$$

Für die Hauptserie ist zu setzen:

$$m = 1; \; n = 1, 2, 3, \ldots \quad ;$$

für die zweite Nebenserie:

$$n = 2; \; m = 2, 3, 4 \ldots \quad .$$

Das Vorzeichen ist natürlich so zu wählen, daß die Schwingungszahl positiv wird. Ihre Exaktheit zugestanden, gestattet diese Gleichung, eine etwa noch unbekannte Hauptserie aus der zweiten Nebenserie zu berechnen, oder anders ausgedrückt: beide Serien zusammen mit nur zwei individuellen Konstanten zu berechnen. Über eine Vervollkommnung dieser Formel s. w. u.

Eine letzte wichtige empirische Regel betrifft den Umstand, daß die Schwingungsdifferenz der Zwillinge, bezw. Trillinge der Serienlinien für jedes Element eine Konstante ist, welche in einer bestimmten Beziehung zum Atomgewicht steht. Es zeigt sich nämlich, daß diese charakteristische Schwingungsdifferenz γ jeweils annähernd proportional dem Quadrat des Atomgewichts a ist, wobei der Proportionalitätsfaktor $\frac{\gamma}{a^2}$ von Gruppe zu Gruppe einen anderen, aber annähernd konstanten Wert hat. Diese von KAYSER und RUNGE aufgefundene Beziehung ist neuerdings von RUNGE und PRECHT[2] in der Form ausgesprochen worden: „In jeder natürlichen Gruppe chemischer Elemente ist der Logarithmus des Atomgewichtes proportional dem Logarithmus der Differenz der Schwingungszahlen homologer Linienpaare.“ Beispielsweise für die Gruppe Mg, Ca, Sr, Ba, Ra finden die genannten Autoren:

$$\log a = -\,0{,}2005 + 0{,}5997 \log \gamma \quad .$$

[1] Vergl. RYDBERG, Rapports Congr. intern. phys. Paris. 2. 212. 1900. — [2] Zeitschr. Elektrochem. 10. 119. 1904 und Sitz. Ber. Akad. Wiss. Berlin. 1904. p. 417.

Mit dieser Formel berechnen sich unter Verwendung der unten tabellie Schwingungsdifferenzen γ die folgenden Atomgewichte a:

	Berechnet	Analytisch gefunden
Mg . . .	23,84	24,36
Ca . . .	40,6	40,1
Sr . . .	87,5	87,6
Ba . . .	136,9	137,4
Ra . . .	257,8	225

Die Schwingungsdifferenzen γ sind aus folgenden Wellenlängen von Z lingen bezw. Trillingen abgeleitet:

Element	Wellenlänge in 10^{-8} cm	Schwingungszahl pro cm Weglänge	γ
Mg	2802,80 2795,63	35678,6 35770,1	91,5
	2798,07 2790,88	35738,9 35831,0	92,1
	2936,61 2928,74	34052,9 34144,4	91,5
Ca	3968,63 3933,83	25197,6 25420,5	222,9
	3181,40 3179,45 3158,98	31432,7 31452,0 31655,8	223,1
	3737,08 3706,18	26758,9 26982,0	223,1
Sr	4215,66 4077,88	23721,9 24522,5	801,4
	3475,09 3464,58 3380,89	28776,9 28863,5 39578,0	801,1
	4305,60 4161,95	23225,6 24027,2	801,6
Ba	4934,24 4554,21	20266,6 21957,7	1691,1
	4166,24 4130,88 3891,97	24002,5 24207,9 25693,9	1691,4
	4900,13 4525,19	20407,6 22098,5	1690,9
Ra	4682,36 3814,58	21356,8 26215,2	4858,4
	4436,49 4340,83 3649,75	22540,3 23037,1 27399,1	4858,8
	5813,85 4533,33	17200,3 22058,9	4858,6

Die aufgeführten Linien sind Linien der Funkenspektra der betreffenc Metallsalze und gehören nicht den beiden Nebenserien derselben an.

In der Gruppe der Alkalien haben die Differenzen der Schwingungszahlen γ der Zwillinge der beiden Nebenserien und die nach der Formel $\frac{\gamma}{a^2}$ = konst. daraus abgeleiteten Atomgewichte (unter Zugrundelegung des Atomgewichtes des Natriums) die folgenden Werte:

	γ	A. G. berechnet	A. G. analytisch (1906)
Na	172	23,0	23,05
K	568	40,6	39,15
Rb. . . .	2344	82,6	85,5
Cs	5450	126	132,9

Beim Lithium stehen die Paare so eng beisammen, daß es erst neuerdings gelungen ist, eine Linie der ersten Nebenserie, nämlich λ 4603 in ein Paar aufzulösen. Während jedoch nach der Formel $\frac{\gamma}{a^2}$ = konst. aus dem Atomgewicht des Lithiums ein Abstand des Linienpaares von 0,4 A. E. sich berechnet, findet Hagenbach[1] experimentell eine Wellenlängendifferenz von 1,04 A. E. Das Gesetz gilt also nur annähernd und scheint gerade für die äußersten Glieder der Gruppen des natürlichen Systems, wie Li, Cs und Ra zeigen, am schlechtesten zu stimmen. Auch für die Serien der Elemente der dritten Gruppe, Al, Jn, Tl, ist die Konstanz des Ausdruckes $\frac{\gamma}{a^2}$ weniger vollkommen, als der Genauigkeit der Beobachtungsdaten entsprechen würde. Nach der Rechnung Rudorfs[2] schwankt hier die Konstante zwischen 2,02 und 2,16.

Trotz diesem näherungsweisen Charakter der Kayser-Rungeschen Regel muß man in ihr einen sehr bedeutsamen Fund erblicken. Denn daß man aus dem Spektrum auf das Atomgewicht schließen kann, ist eine ebenso merkwürdige Tatsache, wie etwa das Gesetz der Atomwärmen von Dulong und Petit. Beide Beziehungen lassen sich nicht im mindesten erwarten. Dafür zeigen sie, daß dem Begriff der Verbindungsgewichte eine über den Bereich seiner Aufstellung hinausreichende Realität zukommt. Die rein chemischen Tatsachen des chemischen Umsatzes verknüpfen sich an diesen Stellen mit den physikalischen Erscheinungsformen der Stoffe.

In der folgenden Tabelle finden sich die Konstanten A, B und C der Serien der Elemente der drei ersten Reihen des periodischen Systems nach der Kayser-Rungeschen Formel:

$$\lambda^{-1} = A - B m^{-2} - C m^{-4}$$

und die Konstanten der Serien der Sauerstoffgruppe und des Heliums nach der Formel von Runge-Paschen:

$$\lambda^{-1} = A - B m^{-2} - C m^{-3} \quad .$$

Die Nebenserien der Alkalien, der Gruppe des Zinks und des Heliums, bestehen aus äquidistanten Paaren, die der Gruppe der alkalischen Erden und des Sauerstoffs aus äquidistanten Trillingen. Die entsprechenden Schwingungsdifferenzen, die den Konstanten A hinzuzufügen sind, um von einer Abteilung der Doppel- oder Tripelserie zur anderen überzugehen, finden sich unter γ. Bei den Tripelserien bezieht sich die nicht eingeklammerte Zahl auf die Schwingungs-

[1] Drudes Ann. 9. 729. 1902. — [2] Z. ph. Chem. 50. 100. 1904.

differenz zwischen der ersten und zweiten Komponente des Trillings, d
geklammerte auf die zwischen der zweiten und dritten. Figur 29 (am
dieses Bandes) zeigt die Serien der Elemente der drei ersten Gruppen des p
schen Systems und der Sauerstoffgruppe. Dabei sind die Zwillinge und T
als einfache Linien gezeichnet. Die punktierten Linien geben das En
Serien (die Schwingungszahlen *A*) an.

	Hauptserie			Erste Nebenserie			Zweite Nebenserie			
	A	*B*	*C*	*A*	*B*	*C*	*A*	*B*	*C*	
Li	43 585	133669	1100084	28 587	109 825	1847	28 667	122 391	231 700	–
Na	41 543 41 550	130233 130710	800791 793751	24 492	110 585	177	24 549	120 726	197 891	
K	35 087 35 086	126983 126903	625318 621633	21 991	114 450	111 146	22 021	119 363	62 506	
Rb	33 762 33 765	125521 125431	562255 514679	20 939	121 193	134 616	20 899	113 566	76 590	2
Cs	31 509 31 473	125395 125302	486773 461517	19 743	122 869	305 824	—	—	—	5
Cu				31 592	131 150	1085060	31 592	124 809	440 582	2
Ag				30 712	130 621	1093823	30 696	123 788	394 303	9
Mg				39 796	130 398	1432090	39 837	125 471	518 781	
Ca				33 919	123 547	961 696	34 041	120 398	346 097	1
Sr				31 031	122 328	837 473	31 066	118 044	296 136	3
Zn				42 945	131 641	1236125	42 955	126 919	632 850	3
Cd				40 755	128 635	1289619	40 797	126 146	555 137	11
Hg				40 159	127 484	1252695	40 218	126 361	613 268	46
Al				48 308	156 662	2505331	48 244	127 527	687 819	1
Jn				44 515	139 308	1311032	44 535	126 766	643 584	22
Tl				41 542	132 393	125 622	41 506	122 617	790 693	77
He	38 455	109 892	14 507	29 224	109 836	167	29 198	106 152	86 560	
	32 030	109 537	1 964	27 175	109 759	273	27 169	108 826	35 960	–
O				23 208	110 388	4 814	23 194	107 567	63 108	
				21 203	108 793	39 825	21 211	110 330	2 485	–
S				20 087	109 598	113 556	20 078	108 745	18 268	
Se				19 267	108 900	94 293	19 287	111 960	1 227	1

Besondere Verhältnisse liegen bei den Serien des Wasserstoffs vo
vor kurzem war nur eine einzige Serie bekannt, die, wie erwähnt, von I
entdeckt worden war. Für diese ist die Konstante *C* gleich null, wäh
und *A* zueinander in einem einfachen multiplen Verhältnis stehen, so c
Serienformel in besonders einfacher Gestalt geschrieben werden kann. Sie

$$\lambda^{-1} = 109675{,}0 \left(\frac{1}{4} - m^{-2}\right) .$$

Diese Formel stellt das gewöhnliche Wasserstoffspektrum, wie es im V
rohr auftritt und umgekehrt im Sonnenspektrum enthalten ist, mit ganz v
licher Genauigkeit dar, wie die folgende Tabelle zeigt, welche die nach
Formel für $m = 3$ bis $m = 15$ berechneten Wellenlängen neben den von
gemessenen enthält:

[1] Phil. Mag. (5) 30. 48. 1890.

Wasserstoffspektrum.

Linie	m	berechnet	beobachtet	Differenz
Hα	3	6561,8	6562,1	+ 0,3
Hβ	4	4860,8	4860,7	+ 0,1
Hγ	5	4339,8	4339,5	− 0,3
Hδ	6	4101,1	4101,2	+ 0,1
Hε	7	3969,5	3969,2	− 0,3
Hζ	8	3888,4	3888,1	− 0,3
Hη	9	3834,8	3834,9	+ 0,1
Hϑ	10	3797,3	3797,3	+ 0,0
Hι	11	3770,0	3769,9	− 0,1
Hκ	12	3749,6	3750,2	+ 0,6
Hλ	13	3733,8	3734,1	+ 0,3
Hμ	14	3721,4	3721,1	− 0,3
Hν	15	3711,4	3711,2	− 0,2

Neuerdings ist nun in dem Spektrum des Sternes ζ—Puppis, das fast ausschließlich aus Wasserstofflinien besteht, neben der bekannten Serie noch eine zweite, aus schwächeren Linien bestehende Serie von PICKERING[1] gefunden worden, welche mit jener zusammen an derselben Stelle des Spektrums ausläuft (d. h. beide Serien haben gleiche Konstante A). Daher stehen die beiden Serien zueinander in dem Verhältnis von Nebenserien, und man kann sie als erste und zweite Nebenserie unterscheiden. Die PICKERINGsche Serie ist ganz ähnlich gebaut, wie die BALMERsche; sie läßt sich nach RYDBERG[2] durch eine analog gebaute Formel darstellen, nämlich:

$$\lambda^{-1} = 109675{,}0 \left[\frac{1}{4} - (m + 0{,}500737)^{-2}\right] \quad .$$

Nun kann man nach RYDBERG mittelst einer an den Serien der Alkalien empirisch von ihm gefundenen Beziehung (vergl. p. 45) aus der zweiten Nebenserie die zugehörige Hauptserie berechnen. Dabei ergeben sich für diese die Wellenlängen $\lambda = 4688$, 2735, 2387, 2254, 2188. Tatsächlich existiert in den Sternen vom Spektraltypus von ζ—Puppis eine sehr starke Linie 4688, welche danach wahrscheinlich den Anfang der Hauptserie des Wasserstoffs vorstellt, deren Fortsetzung im äußersten Ultraviolett liegt, so daß dieselbe bis jetzt noch nicht hat beobachtet werden können.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Serienspektra mechanisch zu erklären, d. h. sie darzustellen als die Eigenschwingungen der in Erschütterung versetzten elementaren Atome. Das Problem ist ein mathematisches; es besteht darin, anzugeben, welche Gestalt oder Struktur ein Körper haben muß, um, in Erschütterung versetzt, so zu schwingen, wie die in seinem Spektrum zur Beobachtung gelangenden, ausgesandten Wellenlängen es anzeigen. Bei der Kompliziertheit der spektroskopischen Tatsachen ist es indessen noch nicht gelungen, eine derartige Theorie völlig befriedigend zu entwickeln.

Jedenfalls muß man von vornherein dem schwingenden Gebilde wegen der großen Zahl der Spektrallinien — der Bau der Serien zeigt, daß diese Zahl strenggenommen sogar mehrfach unendlich ist — eine sozusagen hohe Organisation zuschreiben, so daß dieses Gebilde mit den herkömmlichen, absolut harten Atomen, die nur als Ganzes schwingen können, keine Ähnlichkeit mehr hat. Doch bietet auch dann die Zurückführung der Spektren auf elastisch, elektrodynamisch oder hydrodynamisch schwingende Körper die größte Schwierigkeit, denn die Eigenschwingungen dieser, dargestellt als Funktionen ganzer Zahlen,

[1] Astrophys. Journ. 4. 369. 1896. — [2] Ebenda, 6. 233. 1897.

nähern sich niemals einer endlichen Grenze, während die Serienspektren dies tun. Um Systeme von schwingenden Körpern zu ersinnen, deren Eigenschwingungen mit steigender Schwingungszahl sich häufen und in eine „Kante" auslaufen, denkt sich FITZGERALD[1] Anordnungen, z. B. Systeme von Magneten, in denen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ihrer Schwingungen eine Funktion der Wellenlänge ist, RAYLEIGH[2] offene Ketten, deren Glieder durch Kräfte miteinander verbunden sind, RIECKE[3] die Schwingungen eines Kreisringes in zwei zueinander senkrechten Richtungen. Andere untersuchen die elektromagnetischen Schwingungen von Leitern gewisser Gestalt[4] oder die Schwingungen von Systemen rotierender Elektronen,[5] die beispielsweise Ähnlichkeit haben mit den Ringen des Saturns. Doch kommen dabei die Eigentümlichkeiten der Serienspektren nur unvollkommen und teilweise heraus. Dasselbe gilt von den Untersuchungen von LINDEMANN,[6] die sich auf die Emission einer Kugel, bezw. eines Ellipsoides, beziehen, deren Oberfläche in Ruhe bleibt (eine Knotenfläche darstellt), während elastische Verrückungen in ihrem Inneren stattfinden. Ein einigermaßen bemerkenswertes Ergebnis dieser Theorie ist aber der folgende an der Erfahrung prüfbare Satz: „Die Wellenlängen der Spektra von zwei verschiedenen einatomigen Gasen verhalten sich angenähert wie die Kubikwurzeln aus den Atomgewichten." In der Tat konnte LINDEMANN mit befriedigendem Erfolg das Serienspektrum des Magnesiums aus dem des Calciums, des Calciums und Baryums aus dem des Strontiums, des Zinks aus dem des Cadmiums, des letzteren wieder aus dem des Quecksilbers, des Natriums und Kaliums aus dem des Lithiums, des Silbers und Goldes aus dem des Kupfers berechnen, unter Berücksichtigung ihrer Atomgewichte. Allerdings werden bei diesen Rechnungen di einzelnen Serienglieder häufig in anderer Weise einander zugeordnet, als di Formeln von KAYSER und RUNGE es verlangen würden. Hierdurch wird da Stimmen der Theorie zum Teil illusorisch.

Eine erfolgreichere Behandlung der Theorie der Serienspektren scheint neue dings durch W. RITZ[7] dadurch angebahnt worden zu sein, daß von elastische Schwingungen ganz abgesehen wird. Es wird vielmehr nur gefragt, ob sich e einfacher Ansatz für die potentielle Energie eines geeigneten Modells find läßt, dessen Schwingungen Serienemission ergeben, und es ergibt sich, daß e ebenes schwingendes Quadrat, dessen Kanten festgehalten werden, ein hier geeignetes Modell ist. Die Theorie führt zu einer Vervollkommnung der p. angegebenen Formel RYDBERGS für Haupt- und zweite Nebenserie:

$$\pm \lambda^{-1} = N_0 \left[(m + s)^{-2} - (n + a)^{-2}\right] \quad .$$

Wie dort erwähnt, kann diese Gleichung, in der N_0 als universelle Ko stante auftritt, nicht genau sein, da die Konstante B in den KAYSER-RUNG schen Formeln individuellen Schwankungen ausgesetzt ist, wenn dieselben au nicht bedeutend sind. In der Theorie von RITZ spielt nun die Zahl N_0 c Rolle einer exakt universellen Größe, zugleich wird aber auch klar, daß die Ko stanten s und a für niedere m und n durch Reihenentwickelungen ersetzt werd müssen. Faktisch genügen zwei Glieder der letzteren, so daß die Schlußform für Haupt- und zweite Nebenserie vier individuelle Konstanten enthält, also zw mehr als die RYDBERGsche, aber zwei weniger als die KAYSER-RUNGEschen Fo meln. Dabei ist in der neuen Fassung der Anschluß der Rechnung an die B obachtung für die niederen Serienglieder besser, als bisher erreicht war. Ri gibt die Schlußformel in der Gestalt:

---

[1] Rep. Britt. Ass. 1894. 689. — [2] Phil. Mag. (5) **44.** 356. 1897. — [3] DRUDES A **1.** 399. 1900. — [4] KOLÁČEK, WIED. Ann. **58.** 271. 1896. — GARBASSO, BOLTZMANN-Fe schrift. 469. 1904. — [5] NAGAOKA, Phil. Mag. (6) **7.** 445. 1904. — [6] Sitz. Ber. d. ba Akad. d. Wiss. **31.** 441. 1901; **33.** 27. 1903. — [7] DRUDES Ann. **12.** 264. 1903.

$$\pm \lambda^{-1} = N_0 \left[\left(m + a + \frac{b}{m^2} \right)^{-2} - \left(n + 0{,}5\, a' + \frac{b'}{(n + 0{,}5)^2} \right)^{-2} \right] \quad .$$

a, b, a', b' sind Konstante,
N_0 hat den Wert 109675,0,
für die Hauptserie ist $n = 1$; $m = 2, 3, 4, \ldots$
für die zweite Nebenserie ist $m = 2$; $n = 1, 2, 3, \ldots$.

Die Prüfung dieser Formel an den Serien der Alkalien, des Heliums, ıerstoffs u. s. f. zeigt ihre Überlegenheit über die rein empirischen Formeln d läßt hoffen, daß ihre theoretischen Grundlagen fruchtbar sein werden.[1]

Abschließend wollen wir uns die Bedeutsamkeit einer Theorie der Serien-ktren überhaupt vor Augen stellen. Wenn irgend etwas, so würde sie uns auben, in das „Innere" des Wesens der Stoffe zu blicken. Doch ist sehr zu merken, daß die geläufige Atomtheorie hier, an ihrem eigentlichen Prüfstein, rchaus gescheitert ist. Die Spektroskopie scheint dazu berufen, den feinsten u der Materie — das ist eben der für die Lichtentwickelung maßgebliche — enthüllen. Nur ist das Grundgesetz auf diesem Gebiete noch nicht gefunden; ı Grundgesetz, das etwa in seinem Umfang dem Grundgesetz der Kristallo-ıphie über den Zusammenhang zwischen Form und Struktur der Kristalle ent-rechen würde.

---

[1] Man möchte vermuten, daß die Strahlungsvorgänge einerseits und die Mechanik ande-seits sich künftig als zwei verschiedene Spezialfälle einer allgemeinen Kinematik dar-llen werden.

§ 6. Über Konstanz und Variabilität der Spektra.

Zwei Tatsachen sind für die Spektroskopie überhaupt und die Spektralanalyse im besonderen, namentlich in ihrer Anwendung auf Himmelskörper, fundamental. Die eine besteht darin, daß das Spektrum eines Gases von der gleichzeitigen Gegenwart anderer Gase, solange sie überhaupt zusammen bestehen, chemische Wirkung also nicht eintritt, stets gänzlich unabhängig ist. Die zweite besagt, daß die Perioden des von Gasen emittierten Lichtes von der Temperatur gänzlich unabhängig sind. Zu bemerken bleibt, daß beide Gesetze sich nur auf reguläre Wärmestrahlung beziehen.

Was die genaue Additivität der Emission von Gemischen betrifft, so ist uns diese so vertraut, und wir halten sie für so natürlich, daß sie nie bezweifelt wurde und kaum der Erwähnung zu bedürfen scheint. Es beruht darauf die Möglichkeit, Stoffe in homogenen Gemengen zu erkennen, ohne sie vorher von ihren Begleitern durch chemische Operationen abzusondern. Ein beliebiges Salzgemisch, in der Flamme oder dem Bogen verdampft, läßt sich mit einem Blick durch das Spektroskop analysieren, und ebenso unterscheiden wir ja die Stoffe der Sonnenatmosphäre und der Sterne. Wir wollen gleich hinzufügen, daß für die Absorptionsspektren dasselbe gilt. Im Luftspektrum erkennen wir unmittelbar eine Reihe ihrer Bestandteile, Wasserdampf und Kohlensäure im Infrarot Sauerstoff in den Frauenhoferlinien *A, B, α*, Ozon im Ultraviolett. Ebenso erlaubt das Spektroskop die Zusammensetzung wässeriger Lösungen, die beispielsweise beliebige Salzgemische bunter Erden enthalten, ohne weiteres zu erkennen In der Tat drückt dieses Verhalten nur das chemisch unveränderte Fortbestehen der Bestandteile des Gemisches in demselben aus.

Aber dies ist gerade eine äußerst wichtige Erscheinung. Denn die Aussage, daß ein vorliegendes homogenes Gemisch, sei es übrigens Gas, Lösung Glas, Legierung, aus diesen und jenen Stoffen besteht, hat im Grunde eine umständliche experimentelle Bedeutung. Wir müssen dazu entweder nach Gibbs die vorgelegte Phase mit Hilfe von halbdurchlässigen Wänden äußerlich abtasten und die chemischen Potentiale (Partialdrucke) der Komponenten außerhalb der halbdurchlässigen Wände messen, oder wir müssen die Phase nach Ostwald in ihre konstituierenden Phasen auseinander fraktionieren. Beide Methoden erfordern zu ihrer Durchführung gegebenenfalls vorher noch Zusatz des unendlich negativen Katalysators. Mit dem Spektroskop aber können wir in das Innere einer (durchsichtigen) Phase hineindringen und unmittelbar erschauen, was wir sonst nur durch begrifflich, wie experimentell umständliche, chemische Arbeit erschließen.

Der zweite Satz, der sich auf die Unveränderlichkeit der emittierten Wellenlänge von der Temperatur bezieht, ist mehrmals in Frage gestellt worden, hat sich aber bis jetzt behauptet, indem sich kleine Verschiebungen von Spektrallinien, die wirklich beobachtet werden, als von anderen Ursachen herrührend herausstellten, die alsbald zur Erwähnung kommen werden. Die völlige Konstanz der emittierten Wellenlängen innerhalb der Meßgenauigkeit bedeutet um so mehr, als Wellenlängenbestimmungen bei großer Dispersion zu den genauesten Messungen gehören, über die man in der Physik überhaupt verfügt. Und daß die Stoffe so überaus konservativ sind in der Qualität ihrer Emission (und Absorption), steht in einem jedenfalls sehr bedeutungsvollen Gegensatz zu ihrem sonstigen Verhalten. Sehen wir von der Schwere ab, die von der stofflichen Natur überhaupt unabhängig ist, so finden wir, daß alle Eigenschaften der Stoffe Temperaturfunktionen sind, mit der einzigen Ausnahme der Wellenlängen ihrer Strahlung.

Um so mannigfaltiger ist dagegen die Beziehung zwischen der Intensität der Strahlung mit der Temperatur. Für die schwarze Strahlung wissen wir zwar aus der W. Wienschen Formel, in welcher Weise die Intensität jeder Wellenlänge mit der Temperatur variiert. Und insofern man die Strahlung eines Gases für die emittierten Wellenlängen stets in die schwarze Strahlung verwandeln kann durch Betrachtung genügend dicker Schichten, vermögen wir wohl den individuellen Einfluß der Substanz auszuschalten. Es steckt aber eben in der Schichtdicke. Für die schwachen Linien eines Spektrums ist die zur Erzielung schwarzer Emission zu nehmende Schichtdicke sehr viel größer als für die starken. Mit zunehmender Temperatur werden die Gase im allgemeinen wohl undurchsichtiger, so daß bei höherer Temperatur schon in geringerer Schichtdicke schwarze Strahlung erreicht ist; von Fall zu Fall kann dies aber ganz verschieden sein; es könnte selbst vorkommen, daß der Emissionskoeffizent für gewisse Linien eines Spektrums mit steigender Temperatur nicht wüchse oder sogar abnähme, so daß für gleichbleibende Schichtdicke die relative Helligkeit dieser Linien mit steigender Temperatur in einem gewissen Intervall gelegentlich geringer würde.

Da wir in Flammen, in Bogen und Funken selten oder nie leuchtende Gase in solchen Schichtdicken vor uns haben, daß ihre Emmission der schwarzen gleichkommt, so werden diese Betrachtungen erklären, daß man in dem Linienreichtum und dem Stärkeverhältnis der Linien der elementaren Emissionspektren beträchtlichen Veränderungen begegnet, wenn man dasselbe unter den verschiedenen Temperaturbedingungen erzeugt, die in Flammen und im Bogen und Funken obwalten.

Einige dieser Intensitätsveränderungen sind aber so auffällig, daß sie zu besonderen Vermutungen auffordern. Sie beziehen sich auf das Verhältnis der Bogen- und Funkenspektra der Metalle. Hier findet man vielfach, daß starke Bogenlinien im Funken schwach und ebenso, daß starke Funkenlinien im Bogen schwach sind. Darauf bezügliche Daten sind namentlich von Norman Lockyer gesammelt und zusammengestellt worden. Bedürfen dieselben auch noch sehr der weiteren experimentellen Bearbeitung, so kann man doch nicht ihre problematische Natur verkennen. Einerlei, ob die Funkenstrecke oder der Raum des Lichtbogens heißer ist, worüber man nichts sicheres weiß, scheint die Tatsache, daß gewisse starke Liniengruppen verblassen und andere schwache hell werden, wenn man vom Bogen zum Funken übergeht, zu lehren, daß der leuchtende Metalldampf, etwa Eisen oder Kupfer, aus mehreren Stoffarten besteht, die miteinander im chemischen Gleichgewicht stehen. Bei Temperatursteigerung würde sich dieses Gleichgewicht zugunsten der endothermen Allotropien verschieben. Das Spektrum, das wir beobachten, wäre die Zusammensetzung der Einzelspektren der gleichzeitg vorhandenen allotropen Formen. Dabei bleibt es vorderhand naturgemäß unbestimmt, ob es sich bei den einatomigen Metalldämpfen um Dissoziationen in Unteratome handelt, analog der Joddissoziation: $J_2 = 2J$, oder

um Assoziation, analog der Ozonbildung bei hoher Temperatur: $3\,O_2 = 2\,O_3$, od ob die Molekulargröße ungeändert bleibt, analog den Isomerien der Kohlenstof verbindungen. Daß im ersten und dritten Fall eine Unterteilung des chemische Atoms vorzunehmen wäre, um die Erscheinung in den Rahmen der übliche Mosaiktheorie der chemischen Verbindung einzubeziehen, wäre dabei von min derem Belang, als es die Konstatierung chemisch unterschiedener Formen i elementaren Metalldämpfen an und für sich wäre. Obwohl nun hierzu das vo Lockyer beigebrachte Material noch nicht völlig auszureichen scheint, so ge winnen seine Beobachtungen von der gruppenweisen Unabhängigkeit elementare Spektrallinien voneinander doch an Gewicht, wenn man sie zusammenhält mi dem von Serie zu Serie wechselnden Verhalten der Serienlinien gegenüber den magnetischen Feld, gegenüber Druckeinwirkung (s. w. u.) und auch gegenüber der Bedingungen der Temperatur. Letztere zeigen sich z. B. darin, daß die zweit Pickeringsche Nebenserie des Wasserstoffs bis jetzt nur in Sternspektren ge funden worden ist und unter irdischen Bedingungen noch nicht hat hergestell werden können.[1]

Innerhalb des engen, uns hier gesteckten Rahmens muß es genügen, au die hier vielleicht vorhandenen Keime hinzuweisen, die eine Umgestaltung de Chemie der Elemente bewirken könnten. Alles deutet darauf hin, daß da Spektroskop Verschiedenheiten in der Natur der Stoffe, speziell der Elemente aufdecken wird, welche der rein chemischen Erforschung zunächst verborge bleiben.

Anders geartet als die vorstehend besprochene, verhältnismäßig gering fügige Variabilität ist eine Mannigfaltigkeit in der spektroskopischen Erscheinungs form der Stoffe, die man als „mehrfache Spektren" bezeichnet und ihre Ur sache wohl in dem durch elektrische Schwingungen erzwungenen Leuchten ha

Wir verstehen unter „mehrfachen Spektren" die Tatsache, daß von einer und demselben Stoff manchmal mehr als ein Emissionsspektrum bekannt is Mit „Stoff" meinen wir hier eine bestimmte Molekülgattung. Denn da beispiels weise O, O_2, O_3 drei chemisch verschiedene Stoffe sind, so ist es natürlich, da sie auch drei verschiedene Spektren besitzen. Allein es kommen mehrere Spektre auch vor bei Elementen, bei denen man von verschiedenen Molekulargrößen d. h. von allotropen Formen, nichts weiß. So kennt man vom einatomigen Argo zwei Spektren, das rote und das blaue. Das letztere ist für oszillierende En ladung (Kondensator und Funkenstrecke im Stromkreis) charakteristisch. Ähn lich sendet destillierender Quecksilberdampf nach Eder und Valenta bei ge wissen Bedingungen der Erregung ein Bandenspektrum aus, während es son ein Linienspektrum zeigt. Daß die mehrfachen Spektren nicht mit verschieden Temperatur des leuchtenden Gases zusammenhängen, läßt sich daran erkenne daß sie häufig nebeneinander auftreten. Besonders oft kommt dies beim Argo

---

[1] Daß die Serien der Alkalien in gewissen Temperaturgebieten gesondert auftreten u daß hieraus Schlüsse auf eine Unterteilung der elementaren Atome zu ziehen seien, ist v Lenard ausgesprochen worden. Er beobachtete die Bogenspektra der Alkalien in der Wei wie die Spektra der Protuberanzen der Sonne untersucht werden. Nach Entfernung des Spalt des Spektroskops wird ein reelles Bild des Lichtbogens vor dem Kollimator entworfen. Dies wird durch das Prisma in so viele nebeneinander liegende Bilder homogenen Lichtes zerle als die im Bogen leuchtenden Metalldämpfe Lichtarten emittieren. Mit dieser Anordnung b obachtete Lenard, daß die von den Linien der Hauptserien herrührenden Bogenbilder, welc die Größe des ganzen Bogens haben, aus einem inwendig anscheinend hohlen Mantel besteh Die Bilder der Nebenserien zeigen dagegen an, daß sie nur im Kern des Bogens emitti werden. Lenard fügte den Schluß hinzu, daß die Hauptserien nur vom Saum des Boge ausgesandt wurden. Doch scheint hier nicht berücksichtigt zu sein, daß die anscheinende Hol form der Bilder der Hauptserien nur der Selbstumkehr entspricht, die man an den „lange Linien in deren Mitte bemerkt, wenn man nach Lockyers Methode mit Spalt beobachtet u quer zu dessen Längserstreckung ein reelles Bild des Bogens auf ihm entwirft (vergl. p. 36).

vor, dessen beide Spektren man in verschiedenem Stärkeverhältnis häufig zusammen erblickt. Im kapillaren Teil eines mit Stickstoff gefüllten Geißlerrohres sieht man bei gewöhnlicher Entladung ein Banden-, und nach Zwischenschaltung einer Leydener Flasche das Linienspektrum des Stickstoffs. Versieht man aber das Geißlerrohr mit vier Elektroden und läßt gleichzeitig durch das eine Paar eine gewöhnliche und das andere Paar eine Flaschenentladung durchgehen, so treten nach MONKHOEVEN[1] beide Spektra zusammen auf. Nimmt man das eine Spektrum als reguläre Strahlung des glühenden Gases, so muß das andere eine erzwungene Strahlung sein, eine Lumineszenz.

Grundsätzlich anders ist die Sachlage, wenn zwei beobachtete Emissionsspektren desselben Elementes nachweislich verschiedenen Temperaturgebieten angehören. So z. B. kennt man vom Jod zwei Emissionsspektra, das eine existiert bei tieferer, das andere bei höherer Temperatur, und es findet der Umschlag in dem Temperaturgebiet statt, wo die Dissoziation des Joddampfes in Atome beträchtlich wird.[2] Das Emissionsspektrum bei niederen Temperaturen ist identisch mit dem Absorptionsspektrum des Joddampfes. Man wird daher dieses Spektrum den Molekülen J_2, das andere dagegen, welches bei sehr hohen Temperaturen hervortritt, den Molekülen J zuschreiben.

Während hier die Verhältnisse durchsichtig sind, liegen sie beispielsweise beim Sauerstoff um so verwickelter. Entsprechend den drei chemischen Zuständen, O, O_2, O_3, zu denen sich vielleicht noch ein vierter, O_4, gesellt, wären drei (bezw. vier) reguläre Emissionsspektren in verschiedenen Temperaturzonen zu erwarten, je nach dem Vorwiegen einer der drei Sauerstoffarten im Gleichgewicht. Es sollte O_2 das Absorptionsspektrum des kalten Sauerstoffs (die FRAUNHOFERschen Liniengruppen A, B, α) emittieren und O_3 das des kalten Ozons. In Wirklichkeit aber kennt man weder diese beiden Absorptionsspektren in Emission, noch auch das weitere, von JANSSEN entdeckte Absorptionsspektrum (das vielleicht O_4 zuzuschreiben ist). Dafür gibt es drei andere Emissionsspektra des Sauerstoffs, die unter verschiedenen Bedingungen im Vakuumrohr wahrgenommen werden, nämlich ein Bandenspektrum[3] am negativen Pol bei mäßigem Druck, das Serienspektrum von RUNGE und PASCHEN bei der Entladung ohne Flasche, und das „elementare" Linienspektrum von PLÜCKER bei der Entladung mit Flasche und Funkenstrecke.

Wie man sieht, kann das gesamte spektrale Verhalten eines Elementes sehr verwickelt sein. Namentlich gilt dies von Metalloiden, während von Metalldämpfen eine Mehrheit von Spektren wenig bekannt ist. Bandenspekra werden im allgemeinen von mehratomigen Gasen, namentlich durchgehends von chemischen Verbindungen, geliefert.

Wir haben nun noch drei Umstände zu nennen, welche kleine Verschiebungen in der Lage der Emissionslinien bewirken. Der erste betrifft den aus kinematischen Gründen zu erwartenden Einfluß der Bewegung der Lichtquelle in Richtung der Sehlinie. Geschieht eine solche Bewegung rasch genug, um mit der Lichtgeschwindigkeit vergleichbar zu sein, so tritt eine merkliche Verschiebung der Spektrallinien nach Rot ein, wenn der Körper sich hinwegbewegt, und im umgekehrten Falle eine ebensolche nach Blau (Prinzip von DOPPLER). Von der stofflichen Natur des emittierenden Körpers ist diese Verschiebung natürlich völlig unabhängig. Wie bekannt, vermag man aus diesem Verhalten Schlüsse zu ziehen auf die Bewegung der Himmelskörper in Richtung der Gesichtslinie.

Die beiden weiteren Umstände sind der Druck und das magnetische Feld. Sie beeinflussen nur Linien-, nicht Bandenspektra. Es wird dadurch ein tiefgehender Unterschied zwichen beiden aufgedeckt.

---

[1] Compt. Rend. **95.** 520. 1882. — [2] KONEN, Über die Spektren des Jods. WIED. Ann. **65.** 257. 1898. — [3] SCHUSTER, Phil. Trans. **170.** I. 37.

Druck bringt kleine Verschiebungen der Linien nach der roten Seite hin hervor.[1] Sind dieselben auch so klein, daß sie für die Zwecke der Spektralanalyse nicht in Betracht kommen, so spielen sie doch bei der Normierung der Wellenlängenbestimmung eine Rolle. Auch sind sie für die Astrophysik interessant, weil man aus ihnen den Druck in der umkehrenden Schicht der Sonnenatmosphäre berechnen kann.

Die Änderung ist dem Druck und der Wellenlänge proportional, außerdem von der Natur des Stoffes abhängig (etwa der dritten Wurzel aus dem Atomgewicht proportional). Bei der Calcium-Magnesium-Gruppe verrücken sich nicht alle Linien gleichmäßig. Sie teilen sich vielmehr in zwei Gruppen, mit je einer charakteristischen Verschiebung. Für $\lambda = 480$ sind die Verrückungen pro Atmosphäre Druckzunahme:

Na : 108 $\times 10^{-5}\,\mu\mu$	Ca 54 oder 27 $\times 10^{-5}\,\mu\mu$
Li : 85	Sr 65 „ 37
K : 132	Ba 58 „ 34
Cr : 26	Mg 44 „ 30
Fe : 25	
Ni : 28	
Ti : 22	
Al : 55	
Bi : 49	
U : 9	

In einem magnetischen Feld erleiden die Emissionslinien der glühenden Gase eine eigentümliche Veränderung, indem sie sich in zwei oder mehrere Lichtarten von geringem Unterschiede der Wellenlänge spalten (Zeemanneffekt). Das typische Verhalten besteht darin, daß senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien die Emissionslinie sich in drei Linien auflöst, welche polarisiert sind. Das Licht der mittleren Linie schwingt parallel, das der äußeren senkrecht zu den Kraftlinien. Parallel zu den Kraftlinien des Feldes gesehen, verdoppelt sich die Emissionslinie in zwei entgegengesetzt, kreisförmig polarisierte Strahlen. Von diesem typischen Verhalten, von dem man sich nach H. A. Lorentz theoretische Rechenschaft geben kann, wenn man sich als Erregung der Lichtwelle die Schwingung eines Elektrons denkt, weichen indessen viele Spektrallinien ab, indem sie sich statt in drei in vier, fünf, sechs und mehr Linien spalten. Von diesen individuellen Unterschieden kann mit Vorteil ein diagnostischer Gebrauch gemacht werden, um die Zugehörigkeit einer Linie zu einer Linienserie zu entscheiden. Linien derselben Serie verhalten sich erfahrungsgemäß im magnetischen Felde übereinstimmend.

Der Betrag der Linienverschiebung macht in mäßigen magnetischen Feldern etwa 0,02 $\mu\mu$ aus; übrigens ist die Änderung der Schwingungszahl für verschiedene Linien im gleichen magnetischen Felde verschieden.[2]

Die theoretische Bedeutung des Zeemanneffektes wird sehr hoch angeschlagen, da derselbe zu den übrigen elektromagnetischen Charakteren der Lichtstrahlung (magnetische Drehung der Polarisationsebene, gleiche Fortpflanzungsgeschwindigkeit wie Hertzsche Wellen, deren Beziehung zur Dielektrizitätskonstante, Lichtdruck) noch den Nachweis hinzufügt, daß die Emission selber den Charakter einer elektrischen Störung an sich trage.

[1] W. J. Humphrey und J. F. Mohler, Astrophys. Journ. 3. 114. 1896. — Jewell, ebenda, 3. 89. 1896. — [2] Eingehenderes vergl. das von C. Runge verfaßte Kap. 9 im 2. Band von H. Kaysers Handbuch der Spektroskopie.

§ 7. Die Absorption des Lichtes.

Ebenso wie die Emission gehört auch die Absorption des Lichtes zu der Charakteristik der Stoffe. Daß die Absorptionsspektren der glühenden Gase zu ihrer Erkennung dienen können, ist ohne weiteres klar, da sie ja die genaue Umkehrung ihrer Emissionsspektren sind und als solche in dem Spektrum der Sonne und der Fixsterne vorliegen. Bei niederen Temperaturen sind die meisten Gase so durchsichtig, daß sie Absorptionsstreifen nur erkennen lassen, wenn sie in sehr bedeutender Schichtdicke mit dem Spektroskop untersucht werden. Nur diejenigen, welche wie Jod oder Stickstoffdioxyd stark gefärbt sind, erzeugen schon in geringer Schichtdicke deutliche Absorptionsbandenspektra.

Aber auch gelöste, flüssige oder feste Stoffe besitzen oft ein charakteristisches Absorptionsspektrum, welches durch die auswählende und vorzugsweise Absorption einzelner Strahlengattungen zustande kommt und die Farbe der Stoffe hervorruft. Ein Stoff ist um so durchsichtiger, je geringer sein Lichtabsorptionsvermögen ist. Ein Stoff, der alle sichtbaren Strahlengattungen in demselben Maße absorbiert, ist grau bis schwarz; absorbiert er aber einzelne der sichtbaren Strahlengattungen mehr als andere, so erscheint er gefärbt. Im Spektrum der farbigen Stoffe kommt dies durch dunkle Streifen oder Banden zum Ausdruck, an deren Lage und Form farbige Stoffe, namentlich in Lösung, häufig scharf und sicher erkannt werden können.

Am undurchsichtigsten sind die Metalle. Doch ist ihre Undurchsichtigkeit keine gleichmäßige, vielmehr zeigen sie in dünnen Schichten meist eine Farbe; z. B. ist Gold in dünnen Schichten grün, Silber blau.[1] Andererseits sind auch Stoffe von hoher Durchsichtigkeit, wie Wasser, Glyzerin, Äthyläther, nicht gleichmäßig durchsichtig, sondern besitzen, in genügender Schichtdicke betrachtet, ausgesprochene Farben. Wasser ist blaugrün, Glyzerin ebenfalls; Äthyläther und Aceton sind goldgelb. Nach SPRINGS[2] Versuchen erweisen sich allgemein die Hydroxylgruppe als blaufärbend und Kohlenwasserstoffketten als gelbfärbend.

Durchaus farblos sind nach SPRING[3] $LiCl$, $NaCl$, KCl, KBr, $NaNO_3$, KNO_3, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $ZnCl_2$ in wässeriger Lösung, indem durch

[1] Die Farbe des durchgelassenen Lichtes bei Metallen ist indessen nicht allein durch selektive Absorption bedingt, sondern daneben auch durch selektive Reflexion, durch sog. „metallische" Reflexion. Hierunter versteht man den Umstand, daß das Reflexionsvermögen des betrachteten Stoffes für gewisse Strahlen sehr viel größer ist als für andere. Hierdurch kommen Oberflächenfarben zustande. Diese sind zur Farbe in der Durchsicht komplementär, wenn nicht selektive Absorption noch hinzukommt. — [2] Arch. d. sc. phys. et nat. (4) **2.** 105. — [3] Arch. d. sc. phys. et nat. (4) **2.** 5.

deren Auflösung die reine blaue Farbe des Wassers nicht verändert wird. Jedoc nimmt die Durchsichtigkeit dieser wässerigen Lösungen mit zunehmender Konzentration der Salze ab, wobei eine Beziehung zu bestehen scheint zwischen de Leitfähigkeit oder elektrolytischen Dissoziation der Lösung und ihrer Durchsichtigkeit. Die Lösungen sind um so undurchsichtiger, je besser sie leiten.

Ebenso wie in der Emissionsspektroskopie interessieren auch hier sowohl zu analytischen, wie zu sonstigen wissenschaftlichen Zwecken vorzugsweise die Stoffe mit selektiver oder streifiger Absorption, und wir begegnen derselben allgemeinen Tatsache, wie bei der Emission, daß nämlich die Absorption eines bestimmten Stoffes ziemlich unabhängig von den Bedingungen der Temperatur, des Druckes, der Formart und der Mischung mit anderen Stoffen ist. Man erkennt also auch hier wieder die feste Beziehung zwischen Stofflichkeit und Verhalten zum Licht. Dieser bedeutungsvolle Umstand ist es, der die Spektroskopie vielen Aufgaben der Chemie besonders nahe bringt.

Doch ist diese Unabhängigkeit von äußeren Bedingungen keine vollkommene. Diejenigen Veränderungen zwar, welche wir an dem absorptiven Verhalten eines Stoffes bemerken, von dem man nachweisen oder wahrscheinlich machen kann, daß sein chemischer Zustand bei der vorgenommenen Änderung der äußeren Bedingungen sich mitgeändert hat, daß also Dissoziation oder Assoziation damit verbunden ist. — diese Veränderungen werden wir nicht nur erwarten, sondern sogar verlangen. Allein anscheinend beobachtet man manche stetige Änderungen in der Lichtabsorption auch dann, wenn — soweit die Erfahrung reicht — das Auftreten anderer Molekülgattungen nicht begründet werden kann.

Beispiele von der Änderung der Lichtabsorption mit der Temperatur welche wahrscheinlich nicht von Änderungen in der Dampfdichte, d. h. im Molekulargewicht, herrühren, bieten die Dämpfe der Alkalimetalle. Nahe beim Siedepunkt sieht Kaliumdampf grün, Natriumdampf purpurrot aus, bei höherer Temperatur wird der erstere violett, der letztere gelb.[1] Dagegen kann man für di Absorptionsänderung des Schwefel-[2] und Joddampfes[3] deren Zusammenhang mi der Dampfdichte nachweisen oder sehr wahrscheinlich machen. Daneben gibt e allerdings beim Joddampf, J_2, noch kleine Temperaturveränderlichkeiten,[4] für di man wohl keinen chemischen Grund mehr angeben kann.

Bei Flüssigkeiten, Lösungen organischer Farbstoffe und bei festen Stoffe findet man mit einiger Regelmäßigkeit, daß mit steigender Temperatur die Absorption sich von Violett nach Rot verschiebt und die Farbe sich demgemä vertieft. Als Beispiele seien genannt: Brom wird bei -50^0 hellrotgelb nac SCHÖNBEIN;[5] geschmolzenes Bromsilber hat ein Absorptionsband bei $\lambda = 47$ welches nach SCHUMANN[6] mit steigender Temperatur nach Gelb hinrückt; Rosanilin, in Wasser gelöst, wird dunkler rot nach HOUSTON,[7] die Permanganatstreife verschieben sich nach BRENNER[8] ebenfalls ein wenig (um 2 bis 3 $\mu\mu$ zwische 20^0 und 80^0) nach Rot. Zinkoxyd wird in der Hitze gelb, das gelbe Bleichromat orange, Realgar rot usw.,[9] umgekehrt wird durch Abkühlen Schwef hellgelb, das gelbe Jodoform weiß usw.[10]

Mannigfaltig sind die Änderungen der Farbe mit der Temperatur bei Salzlösungen. Doch haben wir hier chemische Änderungen zur Erklärung. Si bestehen in der Verschiebung der hydrolytischen und elektrolytischen Dissoziation, sowie in der Veränderung der Hydratation und Komplexbildung de Ionen und neutralen Molekülgattungen in der Lösung. Lehrreiche Beispie dieser Art haben wir in Lösungen von Jod, von Kobalt- und Chromsalzen.

[1] DUDLEY, Ann. chem. Journ. **14.** 185. 1892. — [2] GERNEZ, Compt. Rend. **74.** 803. 187 — [3] KONEN, WIED. Ann. **65.** 257. 1898. — [4] EBERT, Sitz. Ber. physic.-med. Soc. Erlange 1889. — [5] J. pr. Ch. **55.** 129. 1852. — [6] EDERs Jahrbuch. **7.** 160. 1893. — [7] Chem. New **24.** 177. 1871. — [8] Z. anorg. Chem. **1.** 104. 1892. — [9] HOUSTON, Chem. News. **24.** 17 1871. — [10] KASTLE, Chem. News. **82.** 90. 1900.

Die braune Lösung von Jod in Fettsäureestern wird beim Erhitzen violett.[1] Gewisse Eigenschaften der braunen Jodlösungen (in Wasser, Alkohol, Äther, Glycerin usw.) deuten darauf hin, daß in ihnen das Jod zum Teil in Verbindung mit dem bezüglichen Lösungsmittel vorliegt, während es in den violetten Lösungen (in Schwefelkohlenstoff, Chloroform usw.) „frei" gelöst ist.[2] Da die Hydrate, Glycerinate usw. der braunen Lösungen mit steigender Temperatur zunehmend zerfallen, so hat man zu erwarten, daß die Farbe der braunen Lösungen in der Hitze sich dem Violett nähert.

Konzentrierte wässerige Lösungen von Kobaltsalzen, bei gewöhnlicher Temperatur rot bis rotviolett, werden beim Erhitzen blau. Dieselbe Veränderung erleiden sie auch durch Zusätze von Alkohol, Schwefelsäure, Chlorcalcium u. s. f. Ob es sich hier immer um dieselbe chemische Veränderung handelt, steht noch dahin. Festgestellt ist jedenfalls, daß in der Lösung des Chlorides die rote Farbe von dem Kobaltion $Co^{\cdot\cdot}$, die blaue Farbe von dem komplexen Ion $CoCl_4''$ herrührt.[3] Das blaue Ion wandert anodisch, das rote kathodisch. Durch Zusatz von Chlorion werden die roten Lösungen blau, durch Zusatz solcher Metallionen, welche selbst Komplexe mit Chlorion bilden, wie $ZnCl_4''$, $HgCl_4''$, und daher Chlorion verbrauchen, werden die blauen Lösungen rot. Daneben scheint aber auch das undissoziierte Kobaltchlorid, $CoCl_2$, blau zu sein.

Violette Chromsalzlösungen werden beim Erhitzen grün. Hier weiß man, daß die violette Farbe dem Chromiion, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, in dieser oder in hydratisierter Form, $Cr(H_2O)_n^{\cdot\cdot\cdot}$, zukommt, während die grüne Lösung komplexe Chromionen enthält, im Falle des Chlorides von der Zusammensetzung:[4] $[CrCl_2(H_2O)_6]^{\cdot}$.

Ersichtlicherweise sind dergleichen Farbenänderungen beim Erhitzen von Lösungen geeignet, auf chemische Vorgänge in denselben aufmerksam zu machen.

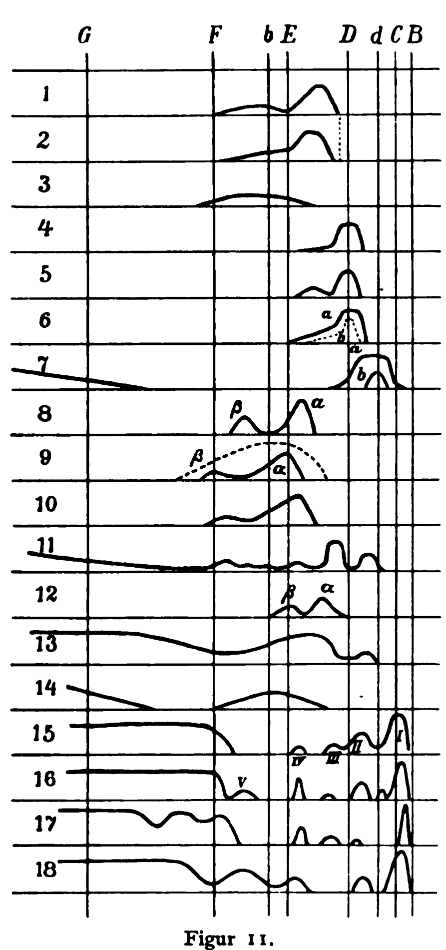
Ein Stoff, bei dem man eine Temperaturveränderlichkeit der Absorption erwarten sollte, weil er nach allen sonstigen Erfahrungen, die wir besitzen, sehr stark assoziiert ist,[5] und der trotzdem nichts davon verrät, ist das Wasser. Flüssiges Wasser besitzt nach PASCHEN[6] im Ultrarot Absorptionsbänder bei $\lambda = 1{,}4 - 2{,}0 - 2{,}9 - 4{,}7 - 6{,}1\,\mu$, und diese finden sich in der Absorption des Wasserdampfes und auch in der des Eises unverändert wieder. Im glühenden Dampf erscheinen dieselben Bänder auch in Emission. In der Tat haben wir hier eines der schönsten Beispiele der Unveränderlichkeit des Spektrums von den tiefsten Temperaturen bis über 2000° C.

Die Absorptionsspektroskopie erhält ihr Gepräge dadurch, daß ihr Gegenstand vorzugsweise durch die Untersuchung von Flüssigkeiten, speziell Lösungen gegeben ist und deren selektive Absorption in Streifen von unscharfer Begrenzung besteht. Praktisch am wichtigsten sind Lösungen. Wir müssen für diese jetzt die Frage nach dem Einfluß der Konzentration und nach dem des Lösungsmittels erledigen.

Zunächst bringt die unscharfe Begrenzung der Absorptionsstreifen es mit sich, daß dieselben bei Betrachtung mit dem Auge nicht nur dunkler, sondern auch breiter werden, wenn man die Schichtdicke der untersuchten Substanz vergrößert. Und es erfolgt die Verbreiterung unsymmetrisch, da im allgemeinen der Abfall der Absorption von der Stelle maximaler Schwächung nach dem roten und violetten Ende des Streifens unsymmetrisch ist. So kommt es, daß ein Absorptionsband sein Aussehen und auch seine Lage zu verändern scheint, wenn man von geringer zu großer Schichtdicke übergeht. Diesem Umstand, der

[1] E. WIEDEMANN, WIED. Ann. **42.** 299. 1890. — [2] Vergl. HANTZSCH, Z. physik. Chem. **30.** 258. — [3] DONNAN, BASSETT, FOX, Journ. chem. Soc. **81.** 939. 1902. — [4] WERNER u. GUBSER, Ber. **34.** 1579. — [5] Vergl. DRUCKER, Z. Elchem. **11.** 845. 1905. — [6] WIED. Ann. **52.** 209. 1894.

allerdings nur in der Optik des Auges begründet liegt, muß man bei stellung von Absorptionsstreifen Rechnung tragen. Man bedient si einer einfachen graphischen Darstellung der Stärke der Absorption als der Wellenlänge. Vielfach genügt es, die Stärke der Absorption mit (zu schätzen. Erheischt der Zweck jedoch größere Exaktheit, so nimm von HARTLEY dazu ausgebildetes photographisches Verfahren zu Hil Male erhält man als Darstellung eines Absorptionsstreifens eine im a bergförmige Kurve, die allenfalls mehrere Gipfel besitzt. Sie stellt d dem betrachteten Absorptions Schwächung des Lichtes von sei zum violettem Ende fortschre und abnimmt und bei welche länge das Maximum des Bar Figur 11 enthält Diagramme de tionsspektra einiger wichtiger nach H. W. VOGEL[1] und gibt stellung von der Mannigfaltigk Gestaltung der Absorptionsbän



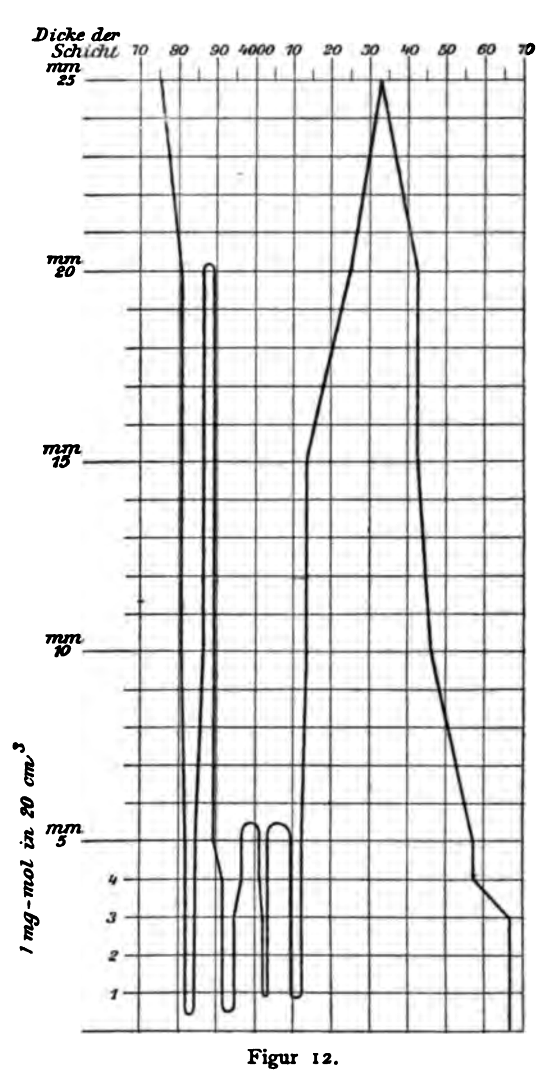
Figur 11.
Diagramme der Absorptionsspektren einiger wichtiger Farbstoffe nach H. W. VOGEL.[3]

Um diese Intensitätskurven graphischem Wege zu erhalte HARTLEY[2] bei einer Reihe s fortschreitender Schichtdicken phische Aufnahmen des Ab spektrums und bemißt dabei positionsdauer, die bei der ga dieselbe bleibt, so, daß bei der Schichtdicke nur eben die St maler Absorption auf der Platte wickelbar ist. Die Photogram sodann übereinander gelegt Ränder der nicht geschwärzte der Negative durch eine Kurve v Eine Anschauung der so zu e Absorptionskurven vermittelt d stehende Figur 12, welche violette Absorption des Benzo in Alkohol zu 0,05 Mol pro der Schichtdicke 1 bis 25 mm HARTLEY).

Hat man nun auf die so schriebene Art Kenntnis von sorptiven Verhalten eines Stoff nen, der in einem praktisch n bierenden Lösungsmittel zu Konzentration gelöst ist, so fra ob dasselbe von Änderungen der Konzentration unabhängig ist. Es ver daß wir dabei Lösungen meinen, die bei Verdünnung chemischen Ä nicht unterliegen. Unter der Unabhängigkeit der Lichtabsorption ein von ihrer Konzentration verstehe man folgendes: Es werde die beis wässerige Lösung eines gefärbten Stoffes, die sich in einer langen zyl

[1] Vergl. dessen Werk: „Praktische Spektralanalyse indischer Stoffe". 2. A Oppenheim. 1889. — [2] Vergl. dessen Artikel: „Beziehungen zwischen Absorption stitution organischer Körper" im 3. Bande von H. KAYSERs Handbuch der Sp Kap. III. — [3] Erläuterung dazu siehe § 9, Abschnitt: Organische Farbstoffe.

befindet und dieselbe nur zum Teil anfüllt, betrachtet und ihre Absorp-
.ch Art und Stärke gemessen. Nun verdünne man die Lösung in der durch Zusatz des Lösungsmittels. Dabei nimmt die Konzentration um ·iel ab, wie die Schichtdicke zu. Wenn nun bei dieser Operation die :ion sich weder nach Art, noch nach Stärke ändert, so besteht Unab-eit der Absorption von der Verdünnung. Diese Unabhängigkeit spricht setz von BEER (1852) aus.



Figur 12.

Im die Bedingungen kennen :n, welche bestehen müssen, dieses Gesetz zutrifft, be-wir folgendes. Es ist nach ɪт (1760) für einen ge-ı Stoff, auch für eine ge-Lösung, die Schwächung durchgehenden Lichtes pro element, $-\frac{dJ}{dx}$, propor-ler Lichtstärke J, d. h.:

$$-\frac{dJ}{dx} = k \cdot J \quad ,$$

lie „Absorptionskonstante" Hieraus ergibt sich, wenn r $x = 0$ die einfallende ɪrke J_0 nennen und die-ıch Durchlaufen der Schicht auf J gesunken ist:

$$\frac{J}{J_0} = e^{-kd} \quad .$$

Da für einen gegebenen ie Absorptionskonstante k r Wellenlänge sehr stark n kann, so gilt die Be-zunächst nur für homo-Licht oder für einen hin-d kleinen Spektralbezirk. von der Erfahrung in ·eitem Umfange bestätigt . Für Lösungen eines ge-Stoffes in einem nicht ab-:nden Lösungsmittel hat ɪER die einfache Annahme fügt, daß die Schwächung :htes pro Schichtelement, $-\frac{dJ}{dx}$, außer der Lichtstärke J auch der Kon-on c proportional sei, also:

$$-\frac{dJ}{dx} = k \cdot c \cdot J$$

.tegriert wie oben:

$$\frac{J}{J_0} = e^{-k.c.d} \quad .$$

Diese Beziehung enthält die hinreichende und notwendige Bedingur das Bestehen der oben definierten Unabhängigkeit der Absorption von der zentration. Denn betrachten wir zwei Lösungen mit den Konzentrationen c_1 c_2 in solchen Schichtdicken d_1 und d_2, daß das Verhältnis $\frac{J}{J_0}$ beide Male selbe ist, so folgt:

$$c_1 : c_2 = d_2 : d_1 \quad .$$

Dies entspricht eben der Unveränderlichkeit der Absorption einer L beim Verdünnen.

Wegen der Veränderlichkeit von k mit der Wellenlänge gilt auch BEERsche Gesetz, ebenso wie das LAMBERTsche, seiner Ableitung nach nu homogenes Licht oder für einen hinreichend kleinen Spektralbezirk.

Die Erfahrung hat die Gültigkeit des Gesetzes in weitem Umfange stätigt. Es beruhen auf ihm die Methoden der quantitativen kolorimetri und spektrokolorimetrischen Analyse, worauf wir bei deren Besprechung v unten zurückkommen. Hier sei jedoch hervorgehoben, daß eine strenge G keit derselben unwahrscheinlich ist. Denn es ist zu vermuten, daß die sorptionsstreifen des gelösten Stoffes sich ein wenig verbreitern, wenn von sehr verdünnten zu konzentrierten Lösungen übergeht. Zu dieser Verm kommt man durch den Vergleich der Lösungen mit Gasen, von welcher wissen, daß sowohl ihre Emissionslinien, wie auch ihre Absorptionsbände zunehmender Konzentration sich verbreitern. Kohlensäure von 1 Atm. abso in 10 m Schicht weniger, als bei 10 Atm. in 1 m Schicht.[1] Man darf nehmen, daß man es hier mit einer allgemeinen Erscheinung zu tun hat, wohl auch bei gelösten Stoffen vorkommt. Nur kommt hier allenfalls noch spezielle Einwirkung des Lösungsmittels hinzu, hervorgerufen durch Assozi desselben mit dem gelösten Stoff.

Aber auch dann, wenn chemische Wirkung nicht vorhanden ist, übt Lösungsmittel einen gewissen Einfluß auf die Absorptionsbänder des gel Stoffes aus, und es scheint, daß dieser Einfluß mit dem Brechungsvermöger Lösungsmittels zusammenhängt. Nach KUNDT[2] sollen die Absorptionsst der gelösten farbigen Stoffe um so mehr nach Rot verschoben werden, je g der Brechungsexponent des Lösungsmittels ist. Die Erfahrung bestätigt Regel nur zum Teil,[3] doch kann dies seinen Grund darin haben, daß in nicht stimmenden Fällen chemische Änderungen vorliegen. Man könnte gekehrt aus dem Versagen der KUNDTschen Regel Schlüsse auf den chemi Zustand der Lösung ziehen, wenn man wüßte, ob die Regel bei Wegfall chemi Wirkungen streng gilt.

Wenn man die KUNDTsche Regel daraufhin prüfen will, so müßte sich zunächst auf solche binäre flüssige Gemische beschränken, die aus „norm Komponenten hergestellt sind und deren Gemische selber normal wären. „normal" verstehen wir hier solche flüssige Stoffe, welche der Zustandsgleic von VAN DER WAALS gehorchen, und solche Mischungen, deren Verdampf und Schmelzkurven sich der „idealen" Gestalt annähern. Die ideale Gestal Verdampfungskurven ist für die Kurve der Flüssigkeiten im p,x-Diagramm gerade Linie, für die entsprechende Gaskurve eine Hyperbel. Vergleiche h ROOZEBOOM, Heterogene Gleichgewichte, II, p. 12, 21 ff., und für die Gestal idealen Schmelzkurve ebenda, p. 273 ff. Die Bedingungen für das Zusta kommen dieser sogen. „idealen" Typen des Verhaltens binärer Gemische best

[1] K. ÅNGSTRÖM, DRUDES Ann. 6. 163. 1901. — CL. SCHÄFER, ebenda. 16. 93.
[2] Wied. Ann. 4. 34. 1878. — [3] Vergl. FORMANEK, Zeitschr. f. Farben- u. Textil-Ch
1. [illegible]

darin, daß die aktive Masse (Konzentration) der Bestandteile im Gemisch durch den Molenbruch gegeben und daß die letzte Lösungswärme stets der Schmelzwärme gleich sein soll. Chemisch gesprochen bedeuten diese Umstände, daß die beiden reinen Stoffe nicht assoziiert sind und daß sie auch in Mischung sich nicht gegenseitig assoziieren.

Die KUNDTsche Regel folgt als eine theoretische Konsequenz aus der elektromagnetischen Lichttheorie, wenn man die absorbierenden Moleküle als HERTZsche Resonatoren betrachtet.[1] Die Schwingungsdauer eines solchen Gebildes ist proportional dem Brechungsexponenten des Mediums. Für elektrische Wellen läßt sich dieses Gesetz durch Gitter, die auf Resonanz abgestimmt sind und die in Medien bekannter Lichtbrechung oder auch bekannter Dielektrizitätskonstante versenkt werden, prüfen und bestätigen.[2] Die Übertragung dieser Beziehung auf Moleküle setzt allerdings voraus, daß dieselbe auch dann noch gilt, wenn die Dimensionen des Resonators (des Moleküls) etwa tausendmal kleiner sind, als die Länge der erregenden Wellen (der Lichtwellen).

Verhalten der Elektrolyte.

Der Grundsatz, daß jede Molekülgattung ihr eigenes Absorptionsspektrum besitzt, ist vielfacher Anwendung fähig zur Ermittelung des chemischen Zustandes von Lösungen farbiger Stoffe. Änderungen dieses Zustandes durch Verdünnung, Temperaturänderung oder Zusätze lassen sich danach, unter Hinzunahme des BEERschen Gesetzes, auf optischem Wege quantitativ verfolgen, und man hat hierin eine elegante Methode zur Ermittelung chemischer Gleichgewichtszustände, wie sie sich namentlich bei Elektrolyten darbieten. Da in Lösungen von Elektrolyten der Zustand stark von der Verdünnung abhängt, so kann man von vornherein ein verwickeltes spektroskopisches Verhalten bei ihnen erwarten. Wären alle Ionen farblos, so müßten die sehr verdünnten Lösungen starker Elektrolyte, also namentlich die Lösungen solcher Salze, bei denen keine Hydrolyse vorkommt, alle farblos sein. Da dies nicht der Fall ist, so gibt es sicher auch farbige Ionen.

Beschränken wir uns auf Elektrolyte, deren eines Ion farblos, während das andere farbig ist, so muß man drei Fälle unterscheiden: 1. der undissoziierte Elektrolyt ist sehr schwach oder praktisch nicht gefärbt, 2. er ist gefärbt, hat aber eine andere Farbe als das Ion, 3. er ist sehr ähnlich oder praktisch gleich gefärbt, wie das Ion. Alle drei Fälle kommen vor. Im dritten gehorcht das Salz beim Verdünnen dem BEERschen Gesetz, d. h. es verhält sich spektroskopisch so, als ob es nicht dissoziierte, wie ein nicht leitender organischer Stoff. Ein Beispiel dafür ist Kupfersulfat; auch die Permanganate von Kalium, Natrium, Baryum u. a. gehören anscheinend hierher. Für Lösungen von Kupfersulfat ist von E. MÜLLER[3] nachgewiesen worden, daß es dem BEERschen Gesetze folgt. Daher muß die Farbe von $Cu^{\cdot\cdot}$ (allenfalls hydratisiert) merklich gleich sein der Farbe von $CuSO_4$ (allenfalls hydratisiert). Für die Permanganate von Kalium, Natrium und Baryum findet A. PFLÜGER,[4] daß die Absorption für das Band λ **576** bei der Konzentration 0,2 Mol pro Liter merklich die gleiche ist, obwohl hier Unterschiede der Dissoziation von immerhin schätzungsweise 10 % (zwischen den Salzen ein- und zweiwertiger Kationen) vorhanden sind. Daher scheinen die undissoziierten Salze merklich gleich zu absorbieren wie das Ion.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei den seltenen Erden. Für die Chloride von Didym und Erbium gilt nach LIVEING[5] und PURVIS[6] das BEERsche

[1] Vergl. O. KNOBLAUCH, WIED. Ann. **54**. 193. 1895. — [2] Vergl. ASCHKINASS und SCHÄFER, DRUDEs Ann. **5**. 489. 1901 — [3] DRUDEs Ann. **12**. 767. 1903. — [4] Ebenda. **12**. 430. 1903. — [5] Cambr. Phil. Trans. **18**. 298. 1899. — [6] Cambr. Proc. **12**. 206. 1903.

Gesetz. Es stimmt also Ionenfarbe und Farbe des undissoziierten Chlorid merklich überein. Die Sulfate und Nitrate dagegen haben zwar in großer Ve dünnung mit dem Chlorid gleiches Spektrum, in geringerer Verdünnung ab entwickeln sich kleine Abweichungen, wie schon BUNSEN[1] bemerkt hatte. Fi Azetat und Laktat werden dieselben nach MUTHMANN und STÜTZEL[2] noch etw erheblicher (in der Verdünnung: 1 g Oxyde in 100 ccm Lösung, das ist et 0,2 normal). Hier ist also die Farbe des undissoziierten Salzes zwar nicht me ganz gleich der des Ions, aber doch immer noch sehr ähnlich.

Für die Theorie der Lichtabsorption liegt in der Tatsache, daß mehre verschiedene Stoffe, wie $KMnO_4$, $HMnO_4$, MnO_4' oder $Cu^{\cdot\cdot}$, $CuSO_4$ das gleic Spektrum besitzen, eine eigentümliche Schwierigkeit. Im allgemeinen hat m zu erwarten, und unter den organischen Farbstoffen bestätigt sich dies auch, d Ersatz einer Atomgruppe im Molekül durch eine andere die Maxima der A sorptionsstreifen des farbtragenden Radikals schrittweise verändert. Hier dageg bleibt sie gleich. Man möchte gleichsam von optischer Isomorphie sprechen.

Im zweiten, der oben aufgezählten drei Fälle kommt die Farbe durch d Übereinanderlagerung der Absorptionen des undissoziierten Salzes und des Io zustande. Überdecken sich beide Absorptionen im Spektrum teilweise, so ka es schwer fallen, die dem Salz zukommenden Bänder von denen des Ions vo kommen zu trennen.

Die letzteren treten bei größerer Verdünnung allein hervor, wenn ke Hydrolyse störend eintritt, wodurch neue Absorptionen entstehen können, die d undissoziierten Base oder Säure zugehören. Ein mehrfach untersuchtes Beisp von Farbenänderung durch zunehmende Ionisation beim Verdünnen ist Kupf chlorid,[3] dessen konzentrierte Lösung grün ist, während die verdünnte blaue Fa hat, identisch mit der des verdünnten Kupfersulfats. Die konzentrierte Lösu absorbiert, außer im Rot noch Blau und Violett. Die letztere Absorption auf $CuCl^{\cdot}$ und $CuCl_2$ zu beziehen, zum Teil auch auf komplexe Anionen CuC und $CuCl_4''$, deren Existenz in Lösungen von Kupferchlorid von KOHLSCHÜTTE erkannt wurde und deren Farbe gelb und braungelb ist. Gewisse Erfahrung und Analogieschlüsse deuten übrigens darauf hin, daß auch hier der Farb wechsel vom blauen Cupriion zum grünen undissoziierten $CuCl_2$ und gelb Anion $CuCl_4''$ nicht allein durch die eintretende Bindung der Kupfer- u Chlorionen veranlaßt werde, sondern durch eine gleichzeitige Änderung des Hyd tationszustandes mitbedingt sei, indem in Wahrheit die kupferhaltigen Molek gattungen in der Lösung des Kupferchlorids zu schreiben wären:

$$[Cu\,4\,H_2O]^{\cdot\cdot},\ [CuCl\,3\,H_2O]^{\cdot},\ [Cu\,2\,Cl\,2\,H_2O],\ [Cu\,3\,Cl\,H_2O]',\ [Cu\,4\,Cl]'' \ .$$

Das Nitrat und Acetat des Kupfers haben in konzentrierter Lösung ein breiteren Absorptionsstreifen im Rot als dem Kupriion zukommt. In verdünn Lösung tritt aber die Absorption des letzteren allein hervor.

Weitere Beispiele, die hierher gehören, liefern solche organische Farbsto die in saurer und alkalischer Lösung verschieden gefärbt sind, z. B. Meth orange (die Sulfonsäure des Dimethylamidoazobenzols). Das Ion ist gelb, die u dissoziierte Säure rosenrot. Allerdings ist hier, abweichend vom Kupferchlo die Farbänderung durch bloßes Verdünnen nicht zu erreichen. Denn diese Sä ist so schwach, daß sie auch in sehr verdünnter Lösung ganz überwiegend u dissoziiert vorliegt und somit die Farbe des Ions praktisch nicht zur Entwickelu gelangt. Setzt man indessen eine Base zu, so tritt Salzbildung ein, d. h. (

[1] POGG. Ann. **128.** 100. 1866. Vergl. auch A. LANGLET, Z. phys. Chem. **56.** 6 1906. — [2] Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32.** 2653. 1899. — [3] E. MÜLLER, DRUDES Ann. 767. 1903. — VAILLANT, Ann. chim. phys. **28.** 213. 1903. — EWAN, Phil. Mag. (5) 317 und Proc. Roy. Soc. **56.** 286. 1894. — [4] Ber. d. d. chem. Ges. **37.** 1153. 1904.

undissoziierte Stoff verschwindet und die Lösung enthält jetzt neben dem farblosen Kation das Anion der Farbsäure, dessen Farbe nun zu Tage tritt. Allerdings ist beim Methylorange, worauf noch zurückzukommen sein wird, mit der Ionisation wahrscheinlich eine Umlagerung innerhalb des Ions verknüpft, doch stört diese Komplikation die hier anzustellenden Betrachtungen nicht.

Es ist eine Konsequenz der elektrolytischen Dissoziationstheorie, daß bei Salzen in sehr verdünnter Lösung ($^1/_{1000}$ normal) die Ionenfarbe allein hervortritt, sofern man nur Hydrolyse vermeidet. Diese Folgerung ist von Ostwald[1] an etwa 300 Salzen von Permanganaten und von organischen Farbstoffen geprüft und durchaus bestätigt gefunden worden. Allerdings verliert diese Bestätigung mehrfach an Überzeugungskraft durch den weiter oben schon behandelten Umstand, daß das undissoziierte Salz häufig merklich dieselbe Absorption ausübt, wie das farbige Ion, das aus ihm hervorgeht. Viel entscheidender für den Nachweis des Zusammenhanges der elektrolytischen Dissoziation mit der Lichtabsorption ist daher der oben unter 1) aufgeführte Fall, weil man hier tatsächlich die Möglichkeit hat, die aus der Leitfähigkeit oder durch osmotische Methoden gefundenen Dissoziationsgrade auf ganz unabhängigem Wege, nämlich durch Kolorimetrie, zu prüfen. Als Objekt zu dieser Prüfung ist namentlich Violursäure verwendet worden, deren Salze tief violett sind, während die Lösung der reinen Säure nur schwach gefärbt ist. Durch genaue Messung der Absorption sorgfältig hergestellter Lösungen (Leitfähigkeitswasser, Vermeidung von Alkali aus den Glasgefäßen und von Kohlensäure aus der Luft) konnte gezeigt werden, daß die Absorption dieselben Dissoziationsgrade ergibt, wie die Leitfähigkeit.[2] Ebenso konnte Ewan[3] die Dissoziation des Dinitrophenols spektrophotometrisch in guter Übereinstimmung mit der Leitfähigkeit ermitteln.

Zu der Gruppe: farbiges Ion und farbloser undissoziierter Stoff gehören außer der genannten Violursäure und dem Dinitrophenol noch einige Indikatoren, darunter einer der bekanntesten, das Phenolphtalein. Bei diesem, wohl auch bei der Violursäure[4] und den Nitrophenolen,[5] gesellt sich jedoch eine eigentümliche Schwierigkeit hinzu. Zwar ist undissoziiertes Phenolphtalein sowohl fest, wie in der Lösung farblos und das Ion rot, aber die Kalium-, Natrium- usw. Salze sind auch fest rot. Man sollte eigentlich erwarten, daß die Salze des Phenolphtaleins, soweit sie undissoziiert sind, farblos wären, wie die freie Säure. Offenbar verhält sich der Phenolphtaleinrest in der freien Säure anders als in deren Alkalisalzen. Diese letzteren stehen zum Phenolphtaleinion in derselben Beziehung, wie etwa Kaliumpermanganat zum Permanganation. Man hat daher die Ansicht vertreten, daß bei der Salzbildung, zugleich mit der Ionisation, noch eine Umlagerung des Phenolphtaleinrestes in eine isomere Form vor sich geht, die in den Salzen beibehalten wird. Spezielle chemische Gründe stützen diese Ansicht. Auffallend möchte es nur scheinen, daß die Geschwindigkeit der anzunehmenden Umlagerung von der Größenordnung der Ionenreaktionen sein muß, da an dem Indikator keinerlei Trägheit zu merken ist, während man anderseits gewöhnt ist, daß Umlagerungen bei organischen Stoffen merkliche Zeit brauchen. Aber freilich ist hier der Stoff, der sich umlagern soll, selber ein Ion. Auf die Natur der Umlagerung werden wir nach Besprechung der Chromophore zurückkommen.

Eine wichtige Verwertung erfährt die Farbe der Ionen in Verbindung mit den Sätzen der elektrolytischen Dissoziation in der Theorie der Indikatoren (Ostwald 1893). Danach sind Indikatoren schwache Säuren (oder Basen), deren Anionen (oder Kationen) anders gefärbt sind, als die undissoziierten Säuren

[1] Zeitschr. phys. Chem. **9.** 579. 1892. — [2] Donnan, Z. physik. Ch. **19.** 465. 1896. — Vergl. auch: Wagner, ebenda. **12.** 314. 1892 und Magnanini, Gazz. chim. Ital. **26.** 92. 1896. — [3] Proc. Roy. Soc. **57.** 117. 1894. — [4] Guinchard, Ber. **32.** 1723. 1899. — [5] Hantzsch, Ber. **39.** 1084. 1906.

(oder Basen). Der Farbenumschlag tritt ein, wenn die Wasserstoffionkonzentra-tion so klein geworden ist, daß die Anionkonzentration einen an der Färbung erkennbaren Betrag erreicht. Je nach der Schwäche der als Indikator ver-wendeten Säure findet dieser Umschlagspunkt bei verschiedenen Wasserstoffion-konzentrationen statt.

Hierauf fußend, kann man durch passende Wahl des Indikators schwache Säuren (z. B. Essigsäure) neben Mineralsäuren oder kohlensaure Alkalien neben Alkalien titrieren.[1] Auch sieht man unschwer ein, daß der Farbenumschlag unscharf werden muß, wenn man eine schwache Base (z. B. Ammoniak) mit einer sehr schwachen Indikatorsäure (z. B. Phenolphtalein) zu titrieren versucht da in diesem Fall wegen der Hydrolyse die Wasserstoffionkonzentration in der Nähe des Neutralisationspunktes nur langsam sich ändert. Schwache Basen muß man daher mit mittelstarken Indikatorsäuren (z. B. Paranitrophenol) titrieren.[2]

Die in der angedeuteten Weise, mit Rücksicht auf die elektrolytischen Dissoziationsverhältnisse durchzuführende, quantitative Beurteilung der Indikatoren wird keineswegs gestört durch den Umstand, der sich mehr und mehr Geltung verschafft, daß die Ionisation der Indikatoren, wie Phenolphtalein, Methylorange Nitrophenol u. a., kein einfacher Vorgang ist, sondern in zwei Teilvorgänge zer-legt werden muß, deren einer eine intramolekulare Umlagerung vorstellt. Die Größe, welche die Stärke einer Indikatorsäure mißt, ihre elektrolytische Disso-ziationskonstante (die übrigens zahlenmäßig meist unbekannt ist), würde diesen-falls noch eine Umlagerungskonstante enthalten, ähnlich wie die angebbare Disso-ziationskonstante der Kohlensäure, des Ammoniaks usw. noch eine unbekannte Hydratationskonstante enthält.

Wir können hier zwei Fälle unterscheiden. Entweder existieren von der fraglichen Substanz zwei (tautomere) Formen der undissoziierten Säure, eine farb-lose und eine farbige, die in Lösung miteinander im Gleichgewicht stehen, oder es existieren zweierlei Anionen der Säure, farblose und farbige. Heißt im ersten Fall die Ionenkonzentration i, die Konzentration farbiger undissoziierter Säure und diejenige der farblosen w, so ist die durch Leitfähigkeit zu ermittelnde elektrolytische Dissoziationskonstante k_e gegeben durch:

$$i^2/(f + w) = k_e \quad .$$

Gleichzeitig gilt für die Umwandlung die Gleichung:

$$f/w = k_u$$

und für die Dissoziation der farbigen Säure:

$$i^2/f = k_f \quad .$$

Durch Kombination dieser Gleichungen[3] finden wir:

$$k_e = \frac{k_f \cdot k_u}{k_u + 1} \quad .$$

Heißt im zweiten Fall a die Konzentration der undissoziierten Säure, b die des farbigen, c die des farblosen Anions, d die des Wasserstoffions, so hat man analog die Gleichgewichtsbeziehungen:

$$d^2/a = k_e; \qquad b \cdot d/a = k_f; \qquad c \cdot d/a = k_w; \qquad b/c = k_u; \qquad b + c = d \quad .$$

Durch Kombination derselben erhält man:

---

[1] Eine Tabelle der Umschlagspunkte einer großen Reihe von Indikatorsubstanzen siehe Salm, Zeitschr. Elektrochem. **10**. 341. 1904. — [2] Ausführlicheres in Ostwalds Wissenschaftlichen Grundlagen der Analyse. Leipzig. 1893. — [3] v. Zawidski, Ber. d. d. chem. Ges. **3**[6]. 3325. 1903; **37**. 153. 1904.

$$k_e = k_w(k_u + 1) = k_f\left(\frac{1}{k_u} + 1\right) \quad .$$

Daß man an hinreichend verdünnten Lösungen starker Elektrolyte die Farbe der Ionen sieht und nicht die des unzerlegten Salzes, wird von einigen englischen Autoren[1] infolge von Mißverständnis noch immer bestritten. Das Material zu dieser Frage ist kürzlich monographisch behandelt worden von G. RUDORF: Die Lichtabsorption in Lösungen, Sammlung AHRENS, **9.** 1. 1904, worauf hiermit verwiesen sein möge.

Chromophore.

Für den Chemiker ist die Hauptfrage, ob für eine physikalische Eigenschaft ein Zusammenhang zu entdecken ist mit der chemischen Natur und Zusammensetzung der Stoffe. Was nun mit Bezug auf das periodische System die Farbe der Elemente anbetrifft, so ist zwar die Farbvertiefung mit steigendem Atomgewicht in der Gruppe des Schwefels und der Halogene so bekannt, wie auffällig; des weiteren liegen aber kaum Andeutungen vor. Auch sonst spielt in der anorganischen Chemie die Farbe bis jetzt kaum eine Rolle; nur sei erwähnt, daß jüngst R. LUTHER[2] für Oxydationsreduktionsvorgänge auf die merkwürdige Symbasie zwischen Reaktionsgeschwindigkeit (Reaktionsfähigkeit) und Farbe die Aufmerksamkeit gelenkt hat.

Anders in der Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Hier hat sich in einer großen Zahl von Untersuchungen ein enger Zusammenhang zwischen der Farbigkeit und dem chemischen Bau enthüllt und ist die streifige Absorption als eminent konstitutive Eigenschaft erkannt worden. Es ist in der Tat vielfach aus der Konstitution eines Stoffes abzulesen, ob er Absorptionsbänder besitzt, speziell ob er farbig ist. Vorhersagen dieser Art sind für die Chemie der Farbstoffe praktisch wichtig. Dazu gilt es also zunächst die Regeln zu suchen, welche Konstitution und Farbe verbinden.

Der allgemeinste Satz hierfür lautet dahin, daß Doppelbindungen die wesentlichen Urheber streifiger Absorption und damit auch der Farbe sind. Nicht ohne Interesse wird man den ursprünglich dem Gebiet der Elektrochemie angehörigen Begriff der „Ungesättigtheit", worauf Doppelbindungen hinauskommen, hier im optischen Verhalten der Stoffe eine Wesenheit entfalten sehen, die offenbar zu den Vorstellungen der modernen Elektrooptik hinüberzuleiten geeignet sind.

Die Atomgruppen mit doppelten Bindungen, die als hauptsächlichste Erreger kräftiger Absorptionsstreifen und damit als Träger intensiver Farbigkeit erkannt wurden, nennt man nach N. O. WITT[3] Chromophore. Nun haben aber die Absorptionsstreifen bestimmter farbtragender Atomgruppen keinen bestimmten, ihnen eigentümlichen, Ort im Spektrum, vielmehr wird dieser durch die Gesamtheit der sonstigen im Molekül mitanwesenden Atomgruppen mitbestimmt, so daß eine Reihe von Stoffen, die alle denselben Chromophor enthalten, durchaus verschiedene Farben haben können. Allenfalls können gewisse Derivate farblos erscheinen, weil gerade das Absorptionsband ins Ultraviolette oder Ultrarote sich verschoben hat. Daraus erhellt, daß eine Systematik der Chromophore notwendig die nichtsichtbaren Teile des Spektrums, die ja der Untersuchung durch die Photographie trotzdem leicht zugänglich sind, mitberücksichtigen muß. Nach dieser Hinsicht bedürfte das vorliegende Material über chromophore Gruppen noch mancher Ergänzung, da der so wichtige ultraviolette Teil des Spektrums

[1] Zitiert bei H. KAYSER, Handb. d. Spektroskopie. **3.** Kap. 2. 1905. — [2] „Die Aufgaben der Photochemie." Vortrag. Leipzig. Barth, 1905. — [3] Ber. **9.** 522. 1876.

in bezug auf die Absorption der Kohlenstoffverbindungen bisher fast nur durch HARTLEY erschlossen worden ist.

Im folgenden zählen wir die wichtigsten Chromophore in Kürze auf, indem wir gleichzeitig auf die jüngst darüber erschienene Monographie von H. KAUFFMANN: „Farbe und Konstitution" (Sammlung chem. u. chem.-techn. Vortr. **9**. 277. 1904) verweisen. Zwei Bezeichnungen werden weiterhin häufig gebraucht werden: Hypsochromie und Bathochromie; darunter ist die Wanderung eines Absorptionsstreifens bezw. nach Violett und nach Rot zu verstehen.

1. Die Kohlenstoffdoppelbindung: C=C. Diese Gruppe ist ein schwacher Chromophor. Eine einmalige Doppelbindung, wie in den Olefinen, oder eine zweimalige, wie in Pyrrol, Furan, Thiophen reicht zur Entwickelung starker Absorptionsbänder nicht hin. Beim Benzol dagegen treten sie auf, zunächst im Ultraviolett, und rücken bei dessen höheren Homologen allmählich gegen die Sichtbarkeit vor. Die Hauptbänder für Benzol, Naphtalin und Anthracen, die miteinander offenbare Analogie haben, liegen nach HARTLEY[1] bei den Wellenlängen:

Benzol	261	254	245	244
Naphtalin	285	272	263	255
Anthracen	—	360	343	328

Ebenfalls bis an die Grenze der Sichtbarkeit reicht die Absorption von Triphenylmethan. Noch weiter bathochrom absorbieren aber die Fulvene.[2] Fulven ($C_5H_4:CH_2$) ist gelb, Dimethylfulven orange, Diphenylfulven tiefrot.

2. Die Ketogruppe: C=O. Dieser Chromophor ist ebenfalls schwach und erzeugt intensive Absorptionsbänder erst bei mehrfacher Wiederholung im Molekül oder unterstützt von anderen Chromophoren (z. B. Kohlenstoffdoppelbindungen). Die CO-Gruppe im Carbonyl scheint sich anders zu verhalten und nicht chromophor zu wirken, da auch mehrwertige Carbonsäuren keine intensiven Absorptionsbänder entwickeln. Während Aceton noch zu den wenig absorbierenden Stoffen gehört (es läßt erst in dicker Schicht vermehrte Absorption bei λ 623 und λ 620 erkennen[3]), besitzt Acetylaceton, $CH_3COCH_2COCH_3$, ein starkes Absorptionsband bei λ 250 im Ultraviolett,[4] Diacetyl, $CH_3COCOCH_3$, ist gelb, ebenso Benzil, $C_6H_5COCOC_6H_5$, und Triketopentan,[5] $CH_3COCOCOCH_3$ orangerot. Übergang in hydratische Form hebt durch Zerstörung des Chromophors die Farbe wieder auf; so ist das Hydrat des Triketopentans:

$$CH_3COC(OH)_2COCH_3 \quad ,$$

farblos. Der Analogie nach schließen wir, daß Alloxan:

$$CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH-CO}{NH-CO}>CO \quad ,$$

das mit 4 Mol Wasser kristallisiert, hydratisiert in Lösung geht, da seine Lösung farblos ist und auch nach HARTLEY[6] im Ultraviolett nicht absorbiert.

3. Die Gruppe =C=N— (Kohlenstoffstickstoffdoppelbindung). Diese Doppelbindung entwickelt chromophore Eigenschaften in vielen Farbstoffen z. B. im Fuchsin (s. w. u.). In einfacher gebauten Stoffen tritt der Farbcharakter hervor im Benzylidenanilin, $C_6H_5 \cdot CH=N \cdot C_6H_5$, einer gelben Flüssigkeit

[1] Vergl. dessen „Beziehungen zwischen Absorption u. Konstitution organischer Körper" in H. KAYSERS Handbuch. **3.** Kap. 3. — [2] J. THIELE, Ber. **33.** 660. 1900. — [3] SPRIN... Bull. acad. Belg. (3) **33.** 165. 1896. — [4] BALY u. DESCH, Journ. chem. soc. **85.** 1029. 190... — [5] SACHS u. BARSCHALL, Ber. **34.** 3047. 1901. — [6] Journ. chem. soc. **87.** 1796. 1905. [7] Ber. **32.** 1678. 1899.

deren Reduktionsprodukt wegen Zerstörung des Chromophors farblos ist. In vergleichbaren Stoffen liegt die Absorption der Imindoppelbindung bei kürzeren Wellenlängen als die der Ketodoppelbindung, denn Chinon ist gelb, während Chinondiimid:

$$NH\langle\rangle NH \quad ,$$

farblos ist.[1] Vom technischen Standpunkt der Farbenerzeugung kann man daher die chromophore Wirkung der Iminodoppelbindung als „schwächer" bezeichnen gegenüber der Ketogruppe. Das wahre Maß für die Stärke eines Chromophors ist indessen naturgemäß nicht durch die Zufälligkeit der Lage seines Absorptionsstreifens im sichtbaren Teil des Spektrums gegeben, sondern durch die Größe der Absorptionskonstante innerhalb des Streifens.

4. Die Azogruppe: —N=N—. Dies ist die auffälligste chromophore Gruppe, die die Farbe der Azofarbstoffe bedingt. Daß der Absorptionsstreifen derselben an der Stickstoffdoppelbindung liegt, erkennt man unmittelbar daran, daß durch Reduktion (Hydrazoverbindungen) farblose Stoffe entstehen. Daß die chromophore Wirkung der Azogruppe diejenige der Ketogruppe sehr übertrifft, lehrt der Vergleich des orangeroten Azobenzol, $C_6H_5—N=N—C_6H_5$, mit dem farblosen Benzophenon, $C_6H_5—CO—C_6H_5$. (Ob letzterer Stoff vielleicht ein Band im Ultraviolett besitzt, scheint nicht geprüft zu sein.)

5. Die Azoxygruppe: $—N_2O—$. Ihre chromophore Wirkung ähnelt derjenigen der Azogruppe. Um über ihre Struktur schlüssig zu werden, kann man, von der allgemeinen Tatsache der chromophoren Natur der Doppelbindungen ausgehend, die Formel:

$$\begin{array}{c} —N=N— \\ \| \\ O \end{array}$$

fordern (vergl. BAMBERGER,[2] BRÜHL,[3] KAUFFMANN[4]). Dies wäre ein Beispiel für die Art, wie das absorptive Verhalten zu Rückschlüssen auf den chemischen Bau zu verwerten ist.

6. Die Nitrosogruppe: —N=O. Diese Gruppe hat, wie man am tertiären Nitrosobutan und -pentan erkennen kann, die beide in Lösung tiefblau sind, sehr starken chromophoren Charakter. Doch kommt sie nur in wenigen Stoffen vor, da die primären und sekundären Nitrosoderivate: $—CH_2—NO$ und $>CH—NO$, sich in die entsprechenden Isonitrosoverbindungen, $>C=NOH$, umlagern.

7. Die Gruppe =N=O. Man begegnet dieser, vierwertigen Stickstoff enthaltenden Gruppe im Stickstoffdioxyd, welches braunrot ist, im Stickoxyddisulfonsauren Kalium:

$$O=N<\begin{array}{l} SO_3K \\ SO_3K \end{array} \quad ,$$

einem violetten Salz (HANTZSCH), sowie im hochroten Porphyrexid:[5]

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2:C—N:O \\ \qquad\quad | \qquad >C:NH \quad . \\ \quad NH:C—NH \end{array}$$

8. Die Nitrogruppe: $—N\begin{array}{l}=O\\=O\end{array}$. Die chromophore Wirkung dieser Gruppe, bisher allgemein angenommen wegen der gelben Farbe der Nitrophenole, ist

[1] WILLSTÄTTER, Ber. 37. 4605. 1904. — [2] Ber. 29. 2413. 1896. — [3] Ebenda. 33. 123. 1900. — [4] Sammlung AHRENS. 9. 291. 1904. — [5] PILOTY u. VOGEL, Ber. 36. 1283. 1903.

neuerdings zweifelhaft geworden. Denn es ist nicht nur Nitrobenzol farblos un besitzt auch kein intensives Absorptionsband im Ultraviolett (kontinuierliche Ab sorption beginnt bei etwa λ 400), sondern die Polynitrobenzole und Mono- un Dinitronaphtaline sind im reinen Zustand ebenfalls farblos. Was aber die Nitro phenole betrifft, so macht HANTZSCH[1] wahrscheinlich, daß dieselben tautome sind. Es treten bei ihnen Umlagerungen in chinoide Formen ein nach de Schema:

$$C_6H_4<^{NO_2}_{OH} \longrightarrow C_6H_4<^{NOOH}_{O} .$$

Diese Chinoide und deren Anionen sind allein die Träger der gelbe Farbe der Nitrophenole. In ihnen kommt aber die Nitrogruppe gar nic mehr vor.

9. Die Thiogruppe: C═S. Die Absorption dieser Gruppe liegt, ve glichen mit derjenigen der Ketogruppe, bei längeren Wellenlängen, wie die Thi derivate des Xanthons und Fluoresceïns zeigen, die von tieferer Farbe sind, a ihre schwefelfreien Homologen. Auch scheint die Absorption der Thiogrup bedeutend intensiver zu sein, wie der Vergleich des tiefblauen Thioacetopheno mit dem unbeträchtlich absorbierenden Acetophenon lehrt.

10. Die Gruppe: S_2 (Se_2, Te_2). Dieser Chromophor kommt in einig gefärbten organischen Sulfiden vor, z. B. in dem gelben o-Diaminodiphenylsulfid $NH_2C_6H_4—S_2—C_6H_4NH_2$. Offenbar hat die Gruppe $=S_2$ ungesättigten Charakt und ist darin die Ursache für ihre chromophore Wirkung zu suchen.

Wie schon erwähnt, unterstützen sich mehrere Chromophore gleicher A im Molekül in ihrer Wirkung. Dasselbe gilt auch von mehreren Chromophor verschiedener Art. Während Diketohexamethylen:

$$O=C<^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}>C=O ,$$

farblos ist (eine kontinuierliche Absorption beginnt nach HARTLEY und DOBBI bei λ 309), hat Chinon, bei dem zu den Ketodoppelbindungen noch zwei Kohle stoffdoppelbindungen hinzukommen, gelbe Farbe, und Chinonphenylimid:

$$O=C\langle\overline{\quad\quad}\rangle C=N-C_6H_5 ,$$

dessen vier Doppelbindungen (wenn wir von denen des Phenyls absehen) zwisch drei verschiedenen Chromophoren verteilt sind, ist hochrot. Gerade die in d Chinonen und Chinoniminen vorliegende Versammlung von Doppelbindungen, c sogen. chinoide Struktur, charakterisiert durch die vierwertige Gruppe:

$$C_6H_4(=\langle\overline{\quad\quad}\rangle=) ,$$

ist hervorragend farbenentwickelnd und findet sich einer großen Reihe von Fa stoffen.

Da nun das Absorptionsband eines mit Chromophoren ausgestattet Stoffes in seiner Lage abhängt von der Art und Zahl der sonst im Mole vorhandenen Radikale, so kann man von einer im Ultraviolett absorbierend Stammsubstanz ausgehend, durch geeignete Substitution die verschiedenartigst Farben hervorbringen. Bei fortgesetzt bathochromer Substitution würde der A sorptionsstreifen von Violett nach Rot wandern. Die entsprechenden Farbstc hätten jeweils die der ausgelöschten Farbe komplementäre. Da die folgend Farbenpaare komplementär sind:

---

[1] Ber. **39.** 1084. 1906. — [2] K. A. HOFMANN, Ber. **27.** 1761. 1894. — [3] Jou chem. soc. **73.** 598. 1898.

Violett,	Grüngelb,
Indigo,	Gelb,
Cyanblau,	Orange,
Blaugrün,	Rot,
Grün,	Purpur,

so nimmt ein fortgesetzt bathochrom substituierter Farbstoff folgeweise die Farben an: Grüngelb, Gelb, Orange, Rot, Purpur, Violett, Indigo, Blaugrün, Grün. Hypsochrome Substitution hätte die entgegengesetzte Wirkung. In Wirklichkeit kann diese typische Farbenfolge natürlich durch das Hereinrücken weiterer Absorptionsbänder gestört werden, die experimentelle Durchführbarkeit der gedachten Substitutionsreihe übrigens vorausgesetzt.

Demnächst handelt es sich darum, die bathochrome oder hypsochrome Wirkung der wichtigeren Radikale kennen zu lernen. Nach den hauptsächlich durch systematischen Vergleich von Azofarbstoffen von M. SCHÜTZE[1] und G. GREBE[2] gewonnenen Ergebnissen wirken vor allem die Hydroxylgruppe, sowie die Amidogruppe und deren Methyl-, Äthyl-, Phenyl- usw. -derivate bathochrom.

Ferner wirkt im allgemeinen Beschwerung des Moleküls durch Methylierung, Phenylierung, Carboxylierung u. s. f. bathochrom. Hypsochrom dagegen wirkt Acetylierung und Benzoylierung. Einführung der Sulfongruppe bringt unterschiedlichen Effekt hervor. Die Halogene wirken vorwiegend bathochrom, wie namentlich nach KRÜSS[3] und E. VOGEL[4] an den Fluoresceïnen erkenntlich.

Den entschiedensten Einfluß haben die Hydroxyl- und Amidogruppe. Man vergleiche: Anthrachinon (gelb) und Dioxyanthrachinon (Alizarin, rot); Benzophenon (farblos) und o-Aminobenzophenon (gelb); Terephtalsäureester (farblos) und Diaminoterephtalsäureester (rot). Diese besonders bathochrom wirksamen Gruppen[5] nennt man vielfach auch „auxochrome Gruppen".

Zu den die Absorption verschiebenden Umständen gehört auch die Salzbildung und Ionisation, und zwar wirkt Salzbildung in der Amidogruppe, wodurch $-NH_2$ in $-NH_3^{\cdot}$ übergeht, hypsochrom und in der Hydroxylgruppe, wodurch $-OH$ in $-O'$ übergeht, bathochrom. Beispiele an einfach gebauten Stoffen liefern: o-Aminobenzophenon: gelb, das Chlorhydrat: farblos. Die Farbvertiefung bei der Salzbildung in der Hydroxylgruppe kann an einer Reihe von Indikatoren verfolgt werden. Beispiele: Die Farbvertiefung beim Neutralisieren von Lackmus von Rot nach Blau, die von Isonaphtazarin:[6]

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\text{---}CO\\ \quad\;\;|\\ COH{=}COH\end{matrix},$$

von Orangerot nach Kornblumenblau, vielleicht auch die des Phenolphtaleïn von farblos nach Purpur, sowie die des p-Nitrophenol von farblos nach Gelb; doch handelt es sich hier vielleicht auch um eine Umlagerung (s. w. u.).

Bathochrom wirkt auch die Salzbildung im Chromophor. Beispiele: Phenazin:

$$C_6H_4{\lessdot}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}{>}C_6H_4\quad,$$

gelb, Salze rot; Chinoxalin:[7]

[1] Z. phys. Chem. **9.** 109. 1892. — [2] Ebenda. **10.** 674. 1892. — [3] Z. phys. Chem. **2.** 312. 1888 — [4] WIED. Ann. **43.** 449. 1891. — [5] Die bathochrome Wirkung von NH_2 gilt nicht ganz ausnahmelos. Nach KRÜSS u. OEKONOMIDES (Ber. **16.** 2051. 1883) ist der Absorptionsstreifen von Amidoalizarin und Amidoindigo gegen den von Alizarin und Indigo nach Blau verschoben. — [6] BAMBERGER u. RITSCHELT, LIEB. Ann. **291.** 25. — [7] HINSBERG, ebenda. **237.** 327. 1887.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} N{=}CH \\ \vdots \\ N{=}CH \end{matrix} \quad ,$$

farblos, Salze mit Mineralsäuren gelbrot.

Unter die Farbvertiefung durch Salzbildung an Chromophoren gehört die sogen. „Halochromie".[1] Die Besonderheit dieser Erscheinung liegt daß hier die Salzbildung dem Anschein nach an der Kohlenstoffdoppelbi eintritt, ohne daß jedoch diese etwa aufginge, da in diesem Fall der Chrom verschwinden und auch keine echten Salze entstehen würden. Beispiel: Dib aceton:

$$C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH{=}CH{-}C_6H_5,$$

gelb; das Bishydrochlorid ist rot, das jodwasserstoffsaure Salz schwarz.

Nicht zu verwechseln mit den besprochenen Fällen von Bathochromie Salzbildung, bei welcher die freie Base oder Säure ihren charakteristische sorptionsstreifen schon hat, der durch die Salzbildung nur verschoben wi eine andere Art von Farbentwickelung bei Salzbildung, die auf Umlageru ruht, verbunden mit der Entstehung ganz neuer Chromophore.

Am besten untersucht ist diese Umlagerung bei den Farbstoffen de phenylmethanreihe. Die freien Basen sind in ihrer beständigen Form Ka und sind farblos (Leukobasen, Leukohydrate); die gefärbten Salze dagegen chinoide Struktur.[2] Der Unterschied wird durch die folgenden Struktu dargestellt:

NH_2 — C—OH

Karbinol

$NH_2 \cdot Cl'$ — C

Farbsalz (Fuchsonimoniumchlorid, nach BAEYER).

Der experimentelle Nachweis dieser Umwandlung besteht in der Dars der echten Farbbasen. Dieselben wurden von HOMOLKA entdeckt und sin HANTZSCH[3] und BAEYER[4] näher untersucht worden. Sie sind gefärbt unbeständig und gehen in Lösung mit meßbarer Geschwindigkeit in die unge Karbinole über. Ihrer Struktur nach sind die Farbbasen Imine („Fuchson nach BAEYER); von den entsprechenden Karbinolen unterscheiden sie s ihrer Zusammensetzung dadurch, daß diese noch ein Verbindungsgewicht enthalten. Die Salze des Fuchsonimoniums sind starke Elektrolyte, nicht hydrolysiert sind; das Fuchsonimoniumhydroxyd muß daher eine Base sein. Doch ist dieselbe nicht beständig, d. h. ihre Ionen treten zu hydrischen Imin zusammen:

$$:C:\langle\;\rangle:NH_2^{\cdot} + OH' = :C:\langle\;\rangle:NH + H_2O \quad ,$$

[1] BAEYER u. VILLIGER, Ber. **35.** 1189. 1902. — [2] NIETZKI, Chem. der orga stoffe. 4. Aufl. 1901. — [3] Ber. **33.** 278. 1900. — Ebenda. **37.** 3434. 1904. — [4] **37.** 2824. 1904.

ganz ähnlich wie Ammoniumion und Hydroxylion zu Ammoniak. Hier tritt nur nach HANTZSCH die Besonderheit auf, daß der Vorgang Zeit braucht und daher durch die allmähliche Leitfähigkeitsabnahme verfolgt werden kann, welche nach Zusatz von Natronlauge zur Lösung eines Fuchsonimoniumsalzes vor sich geht. Das unbeständige gefärbte Imin verändert sich alsbald weiter; es nimmt Wasser auf und geht in das Karbinol über. Wie jene Reaktion durch die Leitfähigkeit, ließe sich diese kolorimetrisch verfolgen.

Denkbar wäre es, daß sich beim Versetzen des Karbinols mit Säure zunächst auch unbeständige Salze des Karbinols bilden würden, die dann wohl farblos sein müßten und allmählig in die beständigen farbigen Fuchsonimoniumsalze übergingen.

Eine derartige zweifache Reihe von Salzen scheint bei Azofarben wirklich vorzukommen. Von dem gelben p-Aminoazobenzol gibt es nämlich zwei Chlorhydrate, ein hellfleischrotes, von THIELE[1] entdecktes, unbeständiges, und das gewöhnliche, welches sich rot löst und dunkelviolette Kristalle bildet. Dieses entsteht aus ersterem offenbar unter Bildung neuer, kräftiger Chromophore, also wahrscheinlich unter Übergang zur chinoiden Struktur, so daß die Neutralisation des p-Amino-azo-benzols zum stabilen Salz die folgende Umwandlung in sich schließt:

$$C_6H_5—N=N—C_6H_4—NH_2 + HCl = C_6H_5—NH—N=\langle\quad\rangle=NH_2{\cdot}Cl' \ .$$

Konsequenterweise ist dieselbe Umlagerung auch bei der Neutralisation des Methylorange[2] anzunehmen.

Wahrscheinlich ist die schon mehrfach erwähnte Salzbildung im Phenolphtaleïn ebenfalls mit Umlagerung verknüpft, derart, daß das farbige Anion chinoide Struktur annimmt:[3]

$$(C_6H_4OH)_2C{<}^{C_6H_4}_{—O—}{>}CO + NaOH = O:C_6H_4:C{<}^{C_6H_4OH}_{C_6H_4COONa} + H_2O \ .$$

Diese Auffassung wird durch die Eigenschaften zweier isomerer Äthyläther des Phenolphtaleïns, von denen derjenige mit der chinoiden Struktur purpurfarbig ist, der andere dagegen farblos, sehr nahe gelegt. Ganz ähnliche Verhältnisse sind von HANTZSCH[4] an den Nitrophenolen entdeckt worden. Außer den gewöhnlichen farblosen Äthern derselben sind von ihm neuerdings isomere Äther mit roter Farbe entdeckt worden, denen chinoide Struktur zugeschrieben wird:

$C_6H_4{<}^{O\cdot CH_3}_{NO_2}$	$C_6H_4{\lessdot}^{O}_{NO\cdot OCH_3}$
farblos	rot
o-Nitroanisol	aci-o-Nitrophenolmethyläther.

In Rücksicht darauf nimmt HANTZSCH in wässerigen Lösungen ein Gleichgewicht der folgenden Stoffe an:

$$C_6H_4{<}^{OH}_{NO_2} \longrightarrow C_6H_4{\lessdot}^{O}_{NO_2H} \longrightarrow C_6H_4{\lessdot}^{O}_{NO_2'} + H^{\cdot} \ .$$

Zusatz von Hydroxylion verschiebt das Gleichgewicht durch Wegnahme von H˙ im Sinne der Pfeile von links nach rechts. Der erste Stoff wäre farblos, gelb dagegen der zweite und dritte.

Derartige Umlagerungen bei der Salzbildung scheinen überaus häufig zu sein. Nach HANTZSCH[5] bezeichnet man die im freien, nicht ionisierten Zustande

[1] Ber. **36.** 3965. 1903. — [2] J. STIEGLITZ, Journ. Amer. chem. Soc. **25.** 1112. 1903. — [3] Vergl. J. STIEGLITZ, loc. cit. — [4] Ber. **39.** 1073, 1084. 1906. — [5] Ber. **31.** 2854. 1898. — Ebenda. **32.** 575, 607. 1899.

beständige Form als „Pseudosäure“ (bezw. Pseudobase), im Vergleich mit ihrem in den Salzen und als Ion beständigen Isomeren.[1]

Ist man erst in den Besitz des Prinzips der Zuordnung von Farbe und Struktur gelangt, so kann man, wie leicht ersichtlich, aus der Farbe, bezw. aus der spektroskopischen Eigentümlichkeit der Absorption eines Stoffes auf eine bestimmte Struktur unter mehreren sonst gleich möglichen schließen. In der Tat leistet dieses Verfahren bei der Konstitutionsbestimmung organischer Stoffe in manchen Fällen, namentlich bei Tautomeren (dies sind Isomere, die miteinander im reversiblen Gleichgewicht stehen), schätzbare Dienste; es könnte unzweifelhaft noch häufigere Anwendung erfahren, wenn nach dem Vorgange HARTLEYs die ultravioletten Absorptionsspektren mehr erforscht würden.

Von letzterem Forscher ist der Zustand einer Reihe von Keto-Enol-Tautomeren spektroskopisch ermittelt worden. Auch läßt sich so in trefflicher Weise die Umwandlung der einen Form in die andere innerhalb der Lösung exakt verfolgen. Da im Enol ein anderer Chromophor (nämlich: C=C) vorhanden ist, als im Ketoderivat (nämlich C=O), so haben die beiden Tautomere deutlich verschiedene Absorptionsspektra und können damit leicht unterschieden werden. Um für die Beziehung der beiden Spektra einen Anhalt zu gewinnen nimmt man die empirische Tatsache zu Hilfe, daß Methyl- und Äthylderivat fast gleiches Spektrum haben, wie die entsprechenden Wasserstoffverbindungen Von jenen aber kennt man meist aus chemischen Gründen die Struktur.

HARTLEY[2] vergleicht beispielsweise das Spektrum von Phloroglucin mi Trimethylphloroglucin (welches sicher drei Oxymethylgruppen besitzt) und mi Diketohexamethylen (welches sicher zwei Ketogruppen besitzt). Es findet sic daß Phloroglucin mit dem ersteren nahe identisches Spektrum besitzt und dahe ein Trihydroxybenzol ist. Wäre es dagegen ein Triketohexamethylen, so müßt seine Absorption dem Diketohexamethylen verwandt sein. Nach demselben Ve fahren stellt er für Isatin die Laktam- oder Ketoform:

$$C_6H_4\left\langle{CO \atop NH}\right\rangle CO$$

fest.

In ähnlicher Weise, nämlich durch Vergleich mit dem Spektrum von Der vaten bekannter Struktur, konnte gezeigt werden, daß die gelbe Lösung d Cotarninsalze in Wasser Salze einer Ammoniumbase sind, welche auf Zusatz vo Natron mit meßbarer Geschwindigkeit in eine isomere Carbinolform (vergl. obe die ähnlichen Verhältnisse bei den Triphenylmethanfarbstoffen) übergeht:[3]

$$C_8H_6O_3\left\langle{CH{=}N(CH_3)^{\cdot}(OH)' \atop CH_2{-}CH_2}\right. \longrightarrow C_8H_6O_3\left\langle{CH(OH){-}N(CH_3) \atop CH_2{-}CH_2}\right.$$

So kann auch der Übergang von Dibenzoylmethan in saurer Lösung die stabilere Enolform (in α-Oxybenzalacetophenon) spektroskopisch in meßbar Weise verfolgt werden, ebenso die freiwillige langsame Verwandlung von KNORRs enolischem α-Dibenzoylsuccindiäthylester in das stabile inaktive Gemisch d beiden stereoisomeren ketonischen β- und γ-Ester.[5] Nämlich:

[1] Zur Kenntnis der Pseudosäuren vergl. H. EULER, Ber. d. d. chem. Ges. **39**. 16o 1906 und HANTZSCH, ebenda. **39**. 2068. 1906. — [2] Vergl. H. KAYSER, Handbuch III. Kap. — [3] J. J. DOBBIE, A. LAUDER u. CH. K. TINKLER, Journ. chem. soc. **83**. 598. 1903. — [4] LIEB. Ann. **293**. 70. 1896. — [5] HARTLEY u. DOBBIE, Journ. chem. soc. **77**. 498. 19c und Report Brit. Assoc. 1902.

$$C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5\cdot CO\cdot CH{=}C(OH)\cdot C_6H_5$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot(OH)C{=}C\cdot COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5\cdot(OH)C{=}C\cdot COOC_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} \qquad\qquad\quad H \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5\cdot CO-C\cdot COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5\cdot CO-C\cdot COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad H \end{array} .$$

Der Enolisierungs-, bezw. Ketisierungszustand beim Acetessigester, Acetylaceton und bei Purinderivaten scheint ebenfalls durch spektroskopische Untersuchung sich klarstellen zu lassen. HARTLEY[1] bemerkt, daß eine Reihe von Purinabkömmlingen, nämlich Kaffein, Äthoxykaffein, Theobromin, Harnsäure, ein sehr ähnliches Absorptionsband haben, wie Acetylaceton (das Maximum des Bandes liegt bei λ 250 bis λ 275). Nach BALY und DESCH[2] kommt dasselbe Band auch gewissen Derivaten (z. B. der Aluminiumverbindung) des Acetessigesters zu, während Äthylacetessigester $CH_3\cdot C(OC_2H_5):CH\cdot COOC_2H_5$ und der damit geometrisch isomere β-äthoxykrotonsaure Äthylester kein Absorptionsband besitzen. Anderseits bemerkt HARTLEY, daß Kaffein und Theobromin, frisch gelöst, auch nicht absorbieren, sondern ihr Band erst beim Kochen oder nach monatelangem Stehen entwickeln. Schreiben wir nun dem Acetylaceton und dem Aluminiumacetessigester die ketonische Struktur zu:

$$\begin{array}{l} CH_3COCH_2COCH_3 \\ CH_3COCH\cdot al\cdot COOC_2H_5 \end{array} \quad ,$$

die Absorption also der Ketogruppe, die bekanntlich ein stärkerer Chromophor ist, als die Kohlenstoffdoppelbindung, so hätten wir der Analogie nach die nichtabsorbierende Form der Purinderivate als die enolische zu betrachten, die in Lösung allmählich in die beständigere ketonische, absorbierende Form überginge, z. B. für Kaffein:

$$\begin{array}{l} N{=}{=}{=}{=}C(OCH_3) \\ |\qquad\quad | \\ CO\qquad C-N(CH_3)\searrow \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\; CH \\ |\qquad\quad \| \qquad\quad\;\; \nearrow \\ N(CH_3)-C{-}{-}{-}{-}N \\ \quad\text{enolisch} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} N(CH_3)-C{=}O \\ |\qquad\qquad | \\ CO\qquad\; C-N(CH_3)\searrow \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH \\ |\qquad\qquad \| \qquad\quad\; \nearrow \\ N(CH_3)-C{-}{-}{-}{-}N \\ \quad\text{ketonisch.} \end{array}$$

Die Analogie, und damit die Bündigkeit des Schlusses, ist allerdings insofern unvollständig, als es sich beim Acetessigester um Lösung einer C=C-Bindung, bei den Purinderivaten um Lösung einer N=C-Bindung handelt. Doch ist die Ähnlichkeit der Absorptionsstreifen merkwürdig und ladet zu weiterem Studium dieser Verhältnisse, namentlich vom Standpunkte der Reaktionskinetik aus, ein.[3]

[1] Journ. chem. soc. **87.** 1796. 1905. — [2] Ebenda. **85.** 1029. 1904. — [3] HARTLEY, sowie BALY und DESCH interpretieren ihre spektroskopischen Befunde dahin, daß in der Enol—Keto—Umwandlung selbst, also in der Reaktion, die Erregung der Absorption zu sehen sei. Wenn man auch der von den Autoren gedachten eigentümlichen intramolekularen Schwingung nicht zustimmen möchte, so könnte man doch an vermehrte Absorption während der Reaktion und damit im Zusammenhang stehende photochemische Gleichgewichtsverschiebung denken. Eine dahin zielende Untersuchung wäre wohl lohnend. — Sehr merkwürdig ist die interessante Bemerkung von BALY und DESCH, daß das Absorptionsband von Acetylaceton durch Alkali verstärkt, durch Säure geschwächt wird. Ob nur temporär, ist nicht untersucht worden. Nun weiß man gerade, daß die Einstellung von Enol—Keto—Gleichgewichten durch Basen katalytisch beschleunigt, durch Säuren verzögert wird (LAPWORTH und HANN, Journ. chem. soc. **81.** 1508. 1902). Es sieht daher so aus, als ob die Absorption an eine photochemische Änderung der absorbierenden Substanz gebunden wäre. Über weitgehende Folgerungen anderer Art, die BALY und DESCH an die von ihnen entdeckte Erscheinung knüpfen, vergl. deren Abhandlung in Zeitschr. phys. Chem. **55.** 485. 1906.

Folgeerscheinungen der auswählenden Absorption.

Die auswählende Absorption des Lichtes durch farbige Stoffe, welche sich im Spektrum durch Absorptionsstreifen darstellt, bedingt gewisse optische Eigentümlichkeiten der betreffenden Substanzen. Zunächst besitzen Stoffe mit Absorptionsstreifen starke anomale Dispersion. Entwirft man z. B. mit einem Prisma von Fuchsinlösung ein Spektrum, so erhält man ein Spektrum mit verkehrter Farbenfolge. Am wenigsten abgelenkt in ihm ist Blau, dann folgen Violett, Rot, Orange, Gelb. Grün fehlt fast völlig, weil das Absorptionsband des Fuchsins im Grün liegt. Dieses Verhalten des Fuchsins als dispergierender Substanz rührt daher, daß der Brechungsexponent anomal stark zunimmt, wenn man sich vom Rot her dem Anfang des Absorptionsbandes nähert. Nach Überschreitung desselben setzt er wieder mit einem anomal kleinen Werte ein. Für rotes Licht der FRAUNHOFERschen Linie B ist der Brechungsexponent des Fuchsins **1,3873**, er steigt bis zum Absorptionsstreifen auf **1,3982** und beginnt dahinter (bei der Linie F) mit dem Werte **1,3613**, um dann bis zum Violett auf **1,3759** anzuwachsen. Einen entsprechenden Verlauf der Brechungsindizes liefert auch das feste Fuchsin, wenn es als dispergierende Substanz angewendet wird, wobei besonders interessant noch die Wahrnehmung ist, daß der Brechungsindex am Ende des Absorptionsstreifens kleiner als 1 wird, die Lichtgeschwindigkeit also größer als im leeren Raum (im „Äther"), was mit den Folgerungen, die HELMHOLTZ aus seiner elektromagnetischen Dispersionstheorie gezogen hat, in Übereinstimmung steht.[1] Ausführlich hat KUNDT[2] an einer Reihe von Stoffen mit bestimmten Absorptionsbanden, an Farbstoffen wie Cyanin, Salzen wie Kaliumpermanganat, an Metallen und glühenden Metalldämpfen, wie Natriumdampf, gezeigt, daß das besprochene Verhalten der Brechungsindizes allgemein statthat.[3] Durch die anomale Dispersion werden viele merkwürdige Erscheinungen erklärlich, die an Sternspektren beobachtet werden. Wenn Licht etwa durch Wasserstoff hindurchgeht, in dem durch die atmosphärische Zirkulation der Sternatmosphäre, namentlich durch Wirbelwinde, Schlieren vorhanden sind, so findet an diesen Brechung des Lichtes statt. Durch die anomale Dispersion werden nun diejenigen Lichtgattungen, welche den Absorptionslinien benachbart sind, mehr abgelenkt als die übrigen. Die Folge davon sind dunkle Räume in den Spektren neben den Absorptionslinien, die sogen. „Dispersionsbänder". Damit im Zusammenhang stehen weiterhin Verbreiterungen, Verschiebungen und Verdoppelungen von Spektrallinien, wie sie namentlich im Spektrum der Protuberanzen angetroffen werden. Früher wurden diese Erscheinungen ausschließlich nach dem DOPPLERschen Prinzip erklärt, und es hat erst neuerdings W. H. JULIUS[4] auf die anomale Dispersion als ihre wahre Ursache hingewiesen.

Eine weitere Folgeerscheinung der Lichtabsorption gefärbter Flüssigkeiten und Lösungen ist die Fluoreszenz. Hierunter versteht man das Selbstleuchten eines Licht absorbierenden Körpers während der Bestrahlung. Die Fluoreszenz scheint in keinem allgemein gültigen Zusammenhang mit der Absorption zu stehen; ihr Auftreten ist mehr Ausnahme als Regel. Nur dasjenige Licht erregt Fluoreszenz, welches stark absorbiert wird. Das Fluoreszenzlicht ist meistens von geringerer Brechbarkeit, als das erregende, absorbierte Licht (Regel von STOKES). Doch kommen auch Fälle vor, in denen es umgekehrt ist. Die Energie des Fluoreszenzlichtes wird offenbar von dem absorbierten Licht geliefert. — Nach R. MEYER[5] lassen sich für die Fluoreszenz organischer Stoffe ganz bestimmte

[1] A. PFLÜGER, WIED. Ann. **56**. 417. — [2] POGG. Ann. **143**, **144**, **145**; WIED. Ann. **10**. 321. — [3] Am genauesten ist die anomale Dispersion des Natriumdampfes untersucht durch R. W. WOOD, Physikal. Zeitschr. **5**. 751. 1904. Vergl. auch H. EBERT, Astronom. Nachr. **155**. 177. 1901; BOLTZMANN-Festschrift. 1904. p. 448. — [4] Akad. Wetensch. Amsterdam. 1904. 134, 140, 323. — [5] Z. phys. chem. **24**. 468.

Atomgruppen angeben, deren Anwesenheit im Molekül Fluoreszenz veranlaßt, und die man Fluorophore nennen kann. Als solche werden von R. MEYER bezeichnet: der Pyron-, Azin-, Oxazin-, Thiazinring, sowie die im Anthracen und Akridin enthaltenen Atomringe. Damit Fluoreszenz zur Entwickelung kommt, müssen die Fluorophore zwischen anderen Atomkomplexen, z. B. zwischen Benzolkernen, eingelagert sein. HEWITT[1] wies sodann darauf hin, daß Fluoreszenz mit Vorliebe bei Stoffen mit nachweislicher oder wahrscheinlicher Tautomerie auftrete. Bei gelösten fluoreszierenden Stoffen hat das Lösungsmittel nach H. KAUFFMANN und BEISSWENGER[2] auf die Fluoreszenzfarbe einen mit der Dielektrizitätskonstante in deutlichem Zusammenhang stehenden Einfluß.

Die Fluoreszenz ist eine Art Lumineszenz. Während bei der gewöhnlichen Lichtabsorption die eingestrahlte Energie ohne Rest vernutzt (in Wärme verwandelt) wird, verläßt sie den Körper hier zum Teil noch arbeitsfähig. Die Energie des absorbierten Lichtes verbleibt wohl zunächst im absorbierenden Stoff, vermehrt dessen Eigenenergie und erhöht sein chemisches Potential um einen gewissen Betrag. Durch eine entsprechende Temperatursteigerung könnte man dasselbe erreichen; während aber der Zustand in diesem Fall in sich stabil wäre, stellt die durch Aufsaugung von Licht auf höheres Potential gebrachte (in übertragener Bedeutung könnte man sagen: gereizte, gespannte, gepreßte) Substanz eine labile Form dar, insofern es ihr möglich ist, auch im Lichtfelde selbst die eingestrahlte Energie wieder abzugeben und in die unter den obwaltenden Temperatur- und Druckverhältnissen stabile Form zurückzukehren. Einerlei nun, ob die abgegebene Energie ganz als Wärme austritt oder ob ein Teil davon als Fluoreszenzlicht ausstrahlt, immer wird sich dabei im Lichtfelde nach R. LUTHER[3] ein stationärer Zustand entwickeln, wobei es von der Geschwindigkeit der Rückumwandlung abhängt, ob längeres Nachleuchten (Phosphoreszenz) zu beobachten ist und ob die Eigenschaften des absorbierenden Stoffes im Lichte merklich andere sind, als im Dunkeln.

Zu der letzteren Frage sind interessante Mitteilungen jüngst von NICHOLS und MERRITT[4] gemacht worden, indem es gelang, Änderungen der elektrolytischen Leitfähigkeit an fluoreszierenden Lösungen festzustellen.

Die chemische Veränderung, die fluoreszenzfähige Stoffe bei der Absorption des Lichtes erfahren, scheint bei der folgenden Emission des Fluoreszenzlichtes nicht immer rückgängig zu werden. Die blau fluoreszierende Lösung des Chininsulfats zersetzt sich im Licht unter Bräunung, und es scheint diese Zersetzung mit der Fluoreszenz im Zusammenhang zu stehen, da nach C. G. SCHMIDT[5] durch Zusatz von Halogenion sowohl die Fluoreszenz, als auch die Zersetzung hintangehalten wird.

Diese Verhältnisse leiten über zu den photochemischen Wirkungen der Absorption. Wenn und insofern bei dieser die eingestrahlte Energie in dem absorbierenden Stoff gespeichert wird, muß auch das chemische Potential desselben im Lichtfelde verändert sein. Steht er nun mit anderen anwesenden, bezw. aus ihm durch chemische Umsetzung hervorgehenden Stoffen im Gleichgewicht, so ist es klar, daß letzteres eine Verschiebung erleiden muß.

Die Behandlung dieser durch Licht hervorgebrachten Reaktionen bildet den Gegenstand der Photochemie. Die im Licht sich verändernden Stoffe bezeichnet man als lichtempfindlich. Da nach dem obigen zur Lichtempfindlichkeit Absorption gehört, so findet sich natürlich gerade bei Farbstoffen diese Eigenschaft entwickelt. Jedoch zeigt sich, daß kein allgemeiner Zusammenhang zwischen der Stärke der Absorption und der Lichtempfindlichkeit besteht; mit

---

[1] Z. phys. chem. **34.** 1. — [2] Ebenda. **50.** 350. 1904. — [3] Aufgaben der Photochemie. Vortrag. Leipzig. 1905. — [4] Physical Review. **19.** 396. 1904. — [5] Phys. Zeitschr. **1.** 464. 1900.

anderen Worten, der als chemische Energie gespeicherte Teil der absorbierten Lichtmenge ist von Stoff zu Stoff äußerst verschieden. Der ideale photochemisch reizbare Stoff müßte die Eigenschaft haben, von der absorbierten Lichtenergie gar nichts zu Wärme zu vernutzen. Ein solcher Stoff würde, in ein Lichtfeld gebracht, nur so lange absorbieren, bis er sich mit Licht vollgesaugt hätte. Um den Vorgang vollkommen umkehrbar zu machen, müßte er außerdem die Eigenschaft haben, nach Abblendung der Lichtquelle die eingestrahlte Energie unter Rückkehr in seinen ursprünglichen Zustand als Licht wieder auszustrahlen, also zu phosphoreszieren, und damit die Arbeitsfähigkeit des Phosphoreszenzlichtes dieselbe wäre wie die des absorbierten, müßte die Intensität des ausgestrahlten Lichtes derselben Strahlungsisotherme angehören, wie die des (im allgemeinen andersfarbigen) absorbierten Lichtes. Steht nun ein Stoff mit diesen Eigenschaften mit seinen Dissoziationsprodukten im Gleichgewicht, so wird sich dieses im Licht verschieben (wegen des im Lichtfeld sich ändernden chemischen Potentiales des lichtempfindlichen Stoffes), und es läßt sich ein umkehrbarer photochemischer Kreisprozeß mit dem System ausführen. Bedingung für die Umkehrbarkeit ist, daß das System nur absorbiert, während die chemische Reaktion im einen Sinne im Licht verläuft und daß es fluoresziert, wenn die Umsetzung unter Aufwand von Arbeit im Licht rückgängig gemacht wird. Es ergibt sich dann, daß die vom absorbierten Licht geleistete Arbeit dem Ausdruck $R\,T \ln \frac{K_l}{K_d}$ gleich ist, wenn unter K_l die Gleichgewichtskonstante im Licht und unter K_d dieselbe im Dunkel verstanden wird.

Unter den wirklichen, lichtempfindlichen Stoffen wird sich vielleicht keiner finden, der allein in der beschriebenen Weise absorbierte, vielmehr wird neben der zu chemischer Arbeit verwendeten Lichtenergie wohl immer ein anderer Teil des absorbierten Lichtes in Wärme verwandelt. Daher kommt es, daß ein photochemisch polarisiertes System seinen Zustand nur erhalten kann, wenn dauernd Licht von außen hereinströmt. Das Plus von absorbiertem Licht, welches während der chemischen Umsetzung verschluckt wird, heißt nach Bunsen „photochemische Extinktion". Ihr Betrag, im Verhältnis zu der ohne chemische Arbeitsleistung absorbierten Lichtenergie, ist bis jetzt nur in einem Falle ermittelt worden, nämlich bei der von Bunsen und Roscoe[1] untersuchten Verbindung von Chlorknallgas im Licht.

Unter den bestimmten Bedingungen der Temperatur, Gaszusammensetzung usw., unter denen diese Forscher beobachteten und von denen die Reaktionsgeschwindigkeit abhängt, zeigte es sich, daß Chlor für sich allein um ein Drittel weniger absorbiert, als in Gemeinschaft mit Wasserstoff, der seinerseits nicht merklich absorbiert. Der lichtempfindliche Stoff bei dieser Reaktion ist jedenfalls das Chlor. Welche chemische Veränderung oder „Aktivierung" mit ihm vorgeht, ist zurzeit noch unbekannt, vielleicht handelt es sich um Verschiebung des Gleichgewichtes $Cl_2 \rightleftarrows 2\,Cl$ nach der Seite des atomaren Chlors oder um eine der Ozonbildung aus Sauerstoff $3\,O_2 \rightleftarrows 2\,O_3$ im ultravioletten Licht analoge Reaktion. Das aktivierte Chlor verbindet sich dann mit Wasserstoff in einer Folgereaktion. Ob die photochemische Chloraktivierung oder die nachträgliche Salzsäurebildung die schnellere Reaktion ist, weiß man zurzeit nicht, kann daher auch nicht entscheiden, ob im belichteten Chlorknallgas das gewöhnliche Chlor mit seiner aktivierten Form in jedem Augenblick im Gleichgewicht ist, oder ob es stets weit davon entfernt bleibt. Die der Messung zunächst zugängliche Geschwindigkeit der Salzsäurebildung ist nach Bunsen und Roscoe der Lichtstärke, also auch der insgesamt, sowie der photochemisch absorbierten Lichtenergie, proportional. Daß die photochemische Extinktion der Reaktions-

[1] Ostwalds Klassiker der exakten Wiss. Nr. 34 u. 38. Leipzig. Engelmann.

eschwindigkeit symbat ist, erscheint natürlich, daß aber eben diese im eraden Verhältnis zu der Lichtstärke steht, ist ein merkwürdiges Ergebnis. Beindet sich das aktivierte Chlor im stationären Zustand weit entfernt vom Gleichewicht, so heißt dies, daß die Bildungsgeschwindigkeit des aktivierten Chlors der ichtstärke proportional ist; befindet es sich aber im Gleichgewicht, so käme eraus, daß die Gleichgewichtskonzentration des aktivierten Chlors der Lichtstärke roportional wäre. Beides ist in gewisser Hinsicht merkwürdig. Ob diese Proortionalität für die Geschwindigkeit der Lichtreaktionen allgemein gilt, ist natürich nicht abzusehen.

Daß die Aktivierung des Chlors im Licht kein momentan verlaufender organg ist, sondern meßbare Zeit braucht, zeigt sich in der sogen. photohemischen Induktion des Chlorknallgases. Darunter versteht man, daß das Licht inige Zeit auf das Gasgemenge einwirken muß, ehe die Geschwindigkeit der alzsäurebildung stationär geworden ist.

Zum Eindringen in die Beziehungen zwischen Lichtabsorption und chenischer Umsetzung geeigneter als die photochemische Verbindung des Chlornallgases und ähnlicher aus einer Mehrzahl aufeinanderfolgender Reaktionen betehender Vorgänge sind umkehrbare Gleichgewichtsänderungen. Von solchen ind bis jetzt zwei untersucht worden, die Zersetzung von Chlor- und Bromilber von R. LUTHER[1] und die Polymerisierung von Anthracen zu Dianthracen on LUTHER und WEIGERT.[2] Beide Fälle zeigen, wie bedeutend die Wirkung es Lichtes ist. Die Tension des Chlors über Chlorsilber im Tageslicht erreicht $^1/_{10}$ Atm., während sie im Dunkeln unmeßbar klein ist ($< 10^{-12}$ Atm.), und vom elösten Anthracen verwandeln sich im Licht der Bogenlampe bis zu 50 % in Dianthracen, das im Dunkeln praktisch völlig verschwindet. Der Beziehung ieser Gleichgewichtswerte auf eine bestimmte Lichtstärke stellt sich eine technische Schwierigkeit entgegen, welche daraus entspringt, daß in der durchstrahlten Schicht die Lichtstärke der stark absorbierten und hauptsächlich wirksamen Strahlen rasch abnimmt. Daher beobachtet man eigentlich nicht statische Gleichewichte, sondern stationäre Zustände. Messungen der Absorption sind von den enannten Forschern nicht gemacht worden. Für die Dynamik der Lichtwirungen gipfelt das Interesse in der Bestimmung der photochemischen Extinktion, welche stattfindet, wenn man das im Lichtfelde bestimmter Intensität befindliche System den Einheitsumsatz (z. B. Umsatz von 1 Mol) durchmachen läßt. Bei Belichtung mit steigenden Lichtstärken wächst die Größe vermutlich nicht proportional mit jenen, sondern bei höheren Lichtstärken wahrscheinlich bedeutend angsamer.

Wir haben nunmehr die für uns wichtigsten Seiten der Lichtabsorption erörtert und wollen nur noch kurz auf die allgemeine Theorie der Absorption hinweisen. Es war üblich, sich dieselbe wie eine Resonanz vorzustellen. Das Molekül des absorbierenden Stoffes soll durch den Lichtstrahl in Schwingung versetzt werden, wie die Saite einer Harfe durch den Ton, auf den sie gestimmt ist. Die Dämpfung der Schwingung durch Reibung würde der Absorption und zugleich der Verwandlung der Lichtenergie in Wärme entsprechen. Doch ist diese mechanische Analogie, wie H. KAYSER[3] bemerkt, nicht völlig durchzuführen, da man mit ihr in Konflikt mit dem KIRCHHOFFschen Gesetze kommt. Es müßte nämlich, sofern die Lichtwelle überhaupt Mitschwingen des Moleküls veranlaßt, die Absorption um so stärker sein, je stärker die Dämpfung ist. Dann aber dürfte der Stoff gerade die Wellen, die er absorbiert, nicht emittieren. Nach KIRCHHOFF verlangt jedoch der zweite Hauptsatz das Gegenteil.

Dieser Schwierigkeit entzieht man sich, ohne jedoch einen mit KIRCHHOFFs

---

[1] Z. phys. Chem. 30. 628. 1899. — [2] Ebenda. 51. 297. 1905; 53. 385. 1905. — [3] Handbuch, III. Kap. 1.

Satz in Zusammenhang stehenden Standpunkt zu begründen, wenn man, im schluß an die Elektrooptik, das absorbierende Molekül als HERTZschen Reson betrachtet. Das Licht würde dann die Oszillation einer elektrischen Ladung dem Molekül bewirken und die Absorption würde nach DRUDE[1] durch elektrischen Widerstand des Resonators entstehende JOULEsche Stromwärme s

Umfassender als diese Vorstellung ist vielleicht die chemische, die wir c schon für Fluoreszenz, Phosphoreszenz und photochemische Gleichgewic verschiebung benutzt haben. Danach würde die Energie des Lichtes in chemis Energie verwandelt, d. h. der absorbierende Stoff wäre während der Absorp tatsächlich ein chemisch anderer, er würde im Licht in eine unbestänc energiereichere Form übergehen, deren Rückverwandlung in die stabile Form nach Umständen mit Entwickelung von Wärme oder Phosphoreszenzlicht sich ginge.

Bezüglich der Bedeutsamkeit der selektiven Absorption sei hier wiederl was schon von der selektiven Emission gesagt wurde. Sie zeigt uns an, in den Stoffen gewisse Zeitperioden präformiert sind. Man wird diese Prä mation schwerlich anders als räumlich, strukturell auffassen können; mit and Worten: die Raumerfüllung der Stoffe ist keine durchaus homogene, sonc pyknotisch oder korpuskular (OSTWALD,[2] R. LUTHER[3]).

Zusatz bei der Korrektur.

Zu der Bemerkung auf p. 73, daß an den Karbinolen der Triphenylmetl farbstoffe (der Leukobasen) Salzbildung auch ohne chinoide Umlagerung eintr möchte, ist ergänzend hinzuzufügen, daß damit Anschauungen gestreift wer zu denen A. v. BAEYER[4] neuerdings gelangt ist. Nach v. BAEYER erhält beim Auflösen der Oxyderivate des Triphenylkarbinols, die der Ortho- Metareihe angehören, z. B. des Mono-ortho-oxytriphenylkarbinols, in sta Säuren farbige Lösungen, welche Salze des strukturell unveränderten Karbi enthalten. In diesen Stoffen hat man die wahren Farbsalze des Triphenyl binols zu erblicken. v. BAYER unterscheidet diese als „benzoide" Farbs von den entsprechenden „chinoiden" Salzen vom Typus der Salze Fuchsonimoniums. Chemisch merkwürdig an den benzoiden Farbsalzen Triphenylkarbinols ist der Umstand, daß das Hydroxyl des Karbinols ionisie erscheint, also das zentrale Kohlenstoffatom des Triphenilkarbinols die Ei schaften einer Base (des Carboniums) entwickelt.[5]

---

[1] Lehrb. d. Optik. Leipzig. 1900. p. 330. — [2] Grundriß der allgem. Chem. 2. Leipzig. 1899. p. 492. — [3] Aufgaben der Photochemie. Vortrag. Leipzig. 1905. — [4] Z. an Chem. **16.** 1287. 1906. — [5] v. BAYER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38.** 569. 1905.

§ 8. Spektrophotometrie und Kolorimetrie.

Die Messung der Absorption des Lichtes durch gefärbte Lösungen führt zu einem besonderen Zweig der quantitativen Analyse. Je nachdem die Absorption des spektral zerlegten oder nicht zerlegten Lichtes gemessen wird, heißt die Operation Spektrophotometrie oder Kolorimetrie. Um aus der Lichtschwächung auf den Gehalt einer Lösung zu schließen, führt man die beiden empirischen, schon in § 7 erwähnten Gesetze von LAMBERT und BEER ein, wonach die Lichtschwächung stets der Lichtstärke proportional ist und in Lösung außerdem der Konzentration des farbigen (absorbierenden) Stoffes. Wir hatten (vergl. p. 61) die Gesetze von LAMBERT und BEER auf die Formen gebracht:

(1) $$\frac{J}{J_0} = e^{-k \cdot d}$$

(2) $$\frac{J}{J_0} = e^{-\varkappa \cdot c \cdot d} \quad ,$$

wo J_0 die einfallende Lichtstärke, J die nach Durchstrahlung der Schicht d übrigbleibende Lichtstärke, c die Konzentration einer Lösung an färbendem Stoff und k, bezw. $\varkappa$, die Absorptionskonstante bedeuten.

Durch Kombination von (1) und (2) findet man, daß bei Lösungen, deren durchstrahlte Schicht eine gegebene, gleichbleibende Dicke hat, der Logarithmus des Verhältnisses von durchgelassener zu einfallender Lichtstärke der Konzentration proportional ist. Setzt man nämlich in (1) und (2) $d = 1$ (cm) und logarithmiert, so folgt:

(3) $$-\log \frac{J}{J_0} = k \log e = \varepsilon$$

$$-\log \frac{J}{J_0} = c \log e^{\varkappa}$$

und mit Rücksicht auf (3):

(4) $$\frac{c}{\varepsilon} = \frac{1}{\log e^{\varkappa}} = A \quad .$$

ε heißt nach BUNSEN der „Extinktionskoeffizient" und A nach VIERORDT das „Absorptionsverhältnis" einer Lösung. Die Werte von ε und somit auch von A hängen für eine gegebene farbige Substanz natürlich von der Wellenlänge ab.

Um eine Vorstellung zu gewinnen von der Größe ε, denken wir uns eine Schicht einer Lösung von solcher Dicke d, daß das einfallende Licht auf den zehnten Teil seiner Intensität geschwächt wird, dann ist nach (1) $d = \frac{1}{\varepsilon}$. Der reziproke Wert des Extinktionskoeffizienten gibt also die Dicke derjenigen Schicht

(in cm) an, welche das einfallende Licht auf ein Zehntel seiner Stärk schwächt.

Eine nur formal etwas verschiedene Ableitung von (1) und (2) ergibt sic durch die folgende Betrachtung: Beim Durchgang durch die Schicht von de Dicke Eins = 1 cm werde die Intensität J_0 des auffallenden Lichtes um de Bruchteil a geschwächt. Dann beträgt die Intensität des austretenden Lichte $J_1 = a J_0$. Durchläuft dieses Licht eine zweite, ebenso dicke Schicht, so wir wieder der Bruchteil a absorbiert (Satz von LAMBERT), daher die Intensität de austretenden Lichtes $J_2 = a^2 J_0$. Die duch d Schichten hindurchgehende Lich stärke wird:

$$J = a^d J_0$$

oder:

$$\log \frac{J}{J_0} = d \log a \quad .$$

a heißt „Absorptionskoeffizient“. Zum Extinktionskoeffizienten steht nach (3) offenbar in der Beziehung: $-\log a = \varepsilon$.

Zur Ausführung der quantitativen Spektralanalyse stützt man sich nun a die Gleichung (4), wonach für beliebig konzentrierte Lösungen eines gegeben Stoffes

$$\frac{c_1}{\varepsilon_1} = \frac{c_2}{\varepsilon_2} = \ldots = A$$

ist. Man bestimmt photometrisch für eine bekannte Konzentration c_1 ein farbigen Stoffes den zugehörigen Extinktionskoeffizienten ε_1 und findet dann dur Bestimmung von ε_2 die zugehörige unbekannte Konzentration c_2.

Vorausgesetzt wird dabei, daß der farbige Stoff beim Verdünnen nic durch chemische Umsetzung verschwindet oder gebildet wird, da sonst d BEERsche Gesetz, auf die Bruttokonzentration bezogen, natürlich nicht erf sein kann. Umgekehrt vermag ein Gang im Absorptionsverhältnis A, der l einer Serie von Verdünnungen hervortreten möchte, auf chemische Änderung in der betrachteten Lösung aufmerksam zu machen.

Im Fall eines binären Elektrolyten, dessen eines Ion farbig sei, währe das andere Ion und das undissoziierte Salz farblos seien, haben wir spezi $c = \frac{\alpha}{v}$ und damit $\frac{\alpha}{v \cdot \varepsilon} = A$, wenn α der Dissoziationsgrad, c die Konzentrati des farbigen Ions und v die Verdünnung bezeichnet. Führt man dies in Gleichung der elektrolytischen Dissoziationsisotherme

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = K$$

ein, so findet sich

$$\frac{\varepsilon^2 A^2 v}{1 - \varepsilon A v} = K \quad .$$

Messen wir also für eine Serie von Verdünnungen v_1, v_2, v_3, $v_4 \ldots$ zugehörigen Extinktionskoeffizienten ε_1, ε_2, ε_3, $\varepsilon_4 \ldots$, so können wir daraus Dissoziationskonstante K berechnen, wenn nur zuvor bei irgend einer Verdünnu v der Dissoziationsgrad α bekannt war, um damit das wahre Absorptionsv hältnis A des farbigen Ions auszuwerten. Es versteht sich, daß man durch V knüpfung von

$$\alpha = \frac{Kv}{2}\left(\sqrt{1 + \frac{4}{Kv}} - 1\right)$$

mit

$$\frac{\alpha_1}{v_1\,\varepsilon_1} = \frac{\alpha_2}{v_2\,\varepsilon_2}$$

auch zu einer Gleichung zwischen K, v, ε gelangen kann, welche gestattet, K aus optischen Messungen allein zu berechnen, doch wird der Ausdruck nicht rational. Dagegen ließe sich aus zwei Wertepaaren ε_1, v_1 und ε_2, v_2 das Absorptionsverhältnis A berechnen, welches würde:

$$A = \frac{\varepsilon^2_1\,v_1 - \varepsilon^2_2\,v_2}{(\varepsilon^2_1 \cdot \varepsilon_2 - \varepsilon^2_2 \cdot \varepsilon_1)\,v_1\,v_2} \quad .$$

Umgekehrt verfahrend, läßt sich bei Kenntnis von K für A der Ausdruck herleiten:[1]

$$A = \frac{\sqrt{K^2 + \frac{4K}{v}} - K}{2\,\varepsilon} \quad .$$

Wenn faktisch die quantitative Spektralanalyse farbiger Salze unter Annahme von $A = \frac{c}{\varepsilon}$ (wobei c die Bruttokonzentration bedeutet) zu im allgemeinen brauchbaren Ergebnissen führt, so liegt dies zum Teil daran, daß innerhalb des der Messung zugänglichen, meist nicht allzuweiten Intervalles die Verschiebung der elektrolytischen Dissoziation nicht beträchtlich genug ist, um nicht innerhalb der Fehlergrenzen der bis heute noch nicht sehr empfindlichen photometrischen Bestimmungsmethoden zu fallen, zum anderen Teil daran, daß häufig der Neutralteil des Salzes mit seinem farbigen Ion annähernd gleiche Farbe besitzt.

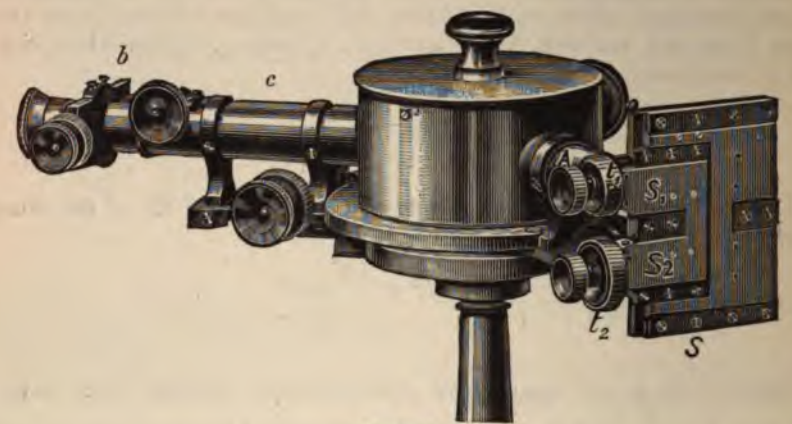
Um nun Extinktionskoeffizienten für eine bestimmte Wellenlänge (oder einen hinreichend schmalen Spektralbereich) zu bestimmen, muß das Spektroskop mit einer photometrischen Vorrichtung ausgerüstet sein. Als solche werden entweder Polarisationsvorrichtungen verwendet oder nach VIERORDT[2] meßbare Verengerung des Spaltes.

Der Vorteil der letzteren Methode besteht in ihrer Einfachheit und in der Lichtstärke des Gesichtsfeldes. Doch stehen dem gewisse Mängel gegenüber, von denen die Polarisationsmethode frei ist, so daß diese als die prinzipiell vollkommenere gelten muß.

Im Apparat von VIERORDT tritt an die Stelle des gewöhnlichen Spaltes des Spektralapparates ein in zwei Hälften geteilter Spalt, dessen Einrichtung aus der nachfolgenden Abbildung (Figur 13) des „Universalspektralapparates" von H. KRÜSS, Hamburg ersichtlich ist. Die beiden Hälften S_1 und S_2 des Spaltes S am Kollimator A können durch zwei Mikrometerschrauben von 0,2 mm Ganghöhe mit geteilten Trommeln t_1 und t_2 unabhängig voneinander und symmetrisch zur Mittellinie meßbar erweitert und verengt werden. Vor dem Spalt stellt man ein Gefäß mit planparallelen Wänden auf, dessen lichte Weite 11 mm beträgt. In demselben befindet sich ein würfelförmiger Glaskörper a, der sogen. SCHULZsche Glaskörper (Figur 14), der eine Dicke von 1 cm hat und dessen obere Fläche eben geschliffen ist. Man stellt das Gefäß so auf, daß diese obere Fläche in einer Horizontalebene mit der Trennungslinie der beiden Spalthälften zu liegen kommt. Das Gefäß wird nun mit der zu untersuchenden Lösung beschickt und

[1] Vergl. G. RUDORF, Lichtabsorption in Lösungen, Sammlung AHRENS. 9. 1. 1904. —
[2] Vergl. G. u. H. KRÜSS, Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse. Hamburg. Voß. 1891, sowie VIERORDT, Die Anwendung des Spektralapparates zur Photometrie der Absorptionsspektra. Tübingen. 1873.

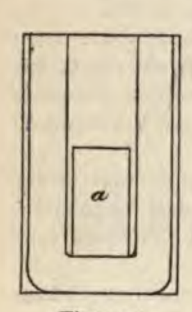
durch eine Lampe beleuchtet. Offenbar ist die auf die obere Spalthälfte fallende Lichtmenge durch eine Flüssigkeitsschicht von 1 cm Dicke mehr geschwächt als die auf die untere Spalthälfte fallende. Man hat nun in den beiden übereinander liegenden Spektren einen bestimmten, engen Spektralbezirk, den man



Figur 13.

je nach der Natur der zu analysierenden Substanz passend auswählt, in bezug auf seine Helligkeit oben und unten zu vergleichen.

Um dies bequemer ausführen zu können, blendet man den Rest des Spektrums links und rechts von dem auf seine Helligkeit zu untersuchenden Bezirk ab durch eine geeignete Blende („Okularschieber", *b* in Figur 13), die vor das Okular des Beobachtungsfernrohrs (*c* in Figur 13) eingesetzt wird. Beide Spalthälften werden zunächst gleichweit aufgedreht, am bequemsten auf 100 Trommelteile. Dann erscheinen die beiden Spektren verschieden hell. Dreht man nun die untere Spalthälfte soweit zu, daß die Helligkeit beider Spektren gleich wird, so ergibt die an der unteren Trommel abzulesende Zahl die übrigbleibende Lichtstärke J in Prozenten der einfallenden Lichtstärke J_0. Die Ablesung ergibt daher sofort das Verhältnis $\frac{J}{J_0}$ als Dezimalbruch. Nun ist $\varepsilon = -\log \frac{J}{J_0}$. Wir haben also den Logarithmus des Dezimalbruchs aufzuschlagen und von seiner Charakteristik abzuziehen, um ε zu erhalten.[1]



Figur 14.

Bei der Ausführung der Absorptionsmessungen muß auf eine Korrektur geachtet werden, die für die Reflexion am Schulzschen Würfel und für die Absorption des Lösungsmittels anzubringen ist. Füllt man das Absorptionsgefäß mit dem Lösungsmittel und stellt es zwischen Lampe und Doppelspalt auf, so fällt auf die untere Spalthälfte im allgemeinen eine andere Lichtmenge als auf die obere, bei Wasser auf die untere etwa $10\,^0/_0$ weniger, bei Chloroform etwa $12\,^0/_0$ mehr. Diesen Einfluß des Lösungsmittels gleicht man dadurch aus, daß man zunächst beide Spalte gleich weit, auf 100 Trommelteile, öffnet, das Absorptionsgefäß mit dem reinen Lösungsmittel davor aufstellt und nun den **oberen** Spalt so weit öffnet oder schließt, bis gleiche Helligkeit der beiden Spektren erreicht

[1] Eine Tabelle der den übrigbleibenden Lichtstärken entsprechenden Extinktionskoeffizienten enthält die „Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse" von G. u. H. Krüss. Leipzig. 1891.

ist. Darauf beschickt man das Gefäß mit der Lösung, dreht jetzt den unteren Spalt zu und findet damit durch Ablesung der Teilung der unteren Trommel die richtige übrigbleibende Lichtstärke in Prozenten.

Wichtig für die Genauigkeit der Helligkeitsmessung ist es, daß die Trennungslinie der beiden Spektren absolut scharf sei. Bei Aufstellung des Absorptionsgefäßes unmittelbar vor dem Spalt ist dies nicht vollkmommen zu erreichen; um dem Mangel abzuhelfen, empfiehlt es sich, den HÜFNER-ALBRECHTschen Rhombus[1] zwischen das Absorptionsgefäß und den Doppelspalt einzufügen. Sehr wesentlich ist ferner, daß das Absorptionsgefäß in einem homogenen Lichtfelde steht. Man verwendet als Lichtquelle zweckmäßig eine Auerlampe und verbirgt dieselbe in einem undurchsichtigen Zylinder, aus dem nur durch eine kleine Öffnung Licht austritt. In Brennweite davon ist eine Linse aufzustellen, welche die Strahlen parallel macht. In dieses Lichtfeld stellt man in gehöriger Entfernung das Absorptionsgefäß.

Der prinzipielle Fehler der VIERORDTschen Methode liegt darin, daß durch die verschiedene Spaltbreite die beiden zu vergleichenden Spektren von ungleicher Reinheit und daher auch von nicht völlig gleichem Farbentone sind. Namentlich muß die Vergleichung der Helligkeiten beider Spektren zu fehlerhaften Ergebnissen dann führen, wenn in dem betrachteten Spektralbezirk der Absorptionskoeffizient mit der Wellenlänge stark und nicht geradlinig sich ändert. Daher muß man bei Messungen mit dem VIERORDTschen Apparat, wenn mit weißem Licht beleuchtet wird, vorzugsweise solche Stellen im Spektrum auswählen, wo die Absorptionskurve des vorliegenden Stoffes möglichst wenig mit der Wellenlänge sich ändert, jedenfalls aber solche Stellen, wo von der mittleren betrachteten Wellenlänge aus die Änderung nach beiden Seiten symmetrisch ist.

Um die Lichtschwächung gefärbter Lösungen durch Polarisation zu messen, sind eine Reihe von Apparaten konstruiert worden, von denen wir den ältesten und einfachsten und den neuesten, zur Zeit vollkommensten beschreiben wollen. Jener rührt von GLAN[2] her und besteht in einem Spektralapparat der BUNSENschen Form, an dessen Beobachtungsfernrohr ein Okularschieber zum Ausschneiden schmaler Streifen aus dem Spektrum angebracht ist und dessen Spalt durch eine horizontale Querleiste in zwei Abteilungen zerlegt wird. Hinter der Objektivlinse des Kollimators ist ein WOLLASTON-Prisma angebracht, dessen Hauptschnitt parallel zum Spalte liegt. Durch dieses Prisma werden von jedem der beiden übereinanderliegenden Spalte je zwei Bilder erzeugt, ein ordentliches und ein außerordentliches. Die Dicke des doppelbrechenden Prismas steht zu der Querleiste des Spaltes in solchem Verhältnis, daß für einen Strahl von mittlerer Wellenlänge der Abstand des ordentlichen vom außerordentlichen Bilde der Breite der Leiste gleich ist. Hierdurch wird bewirkt, daß die untere Kante des außerordentlichen Bildes vom oberen Spalt zusammenfällt mit der oberen Kante des ordentlichen Bildes vom unteren Spalt. Es laufen nun also senkrecht gegeneinander polarisierte Strahlenbündel von den beiden Spalten mit einer gemeinsamen Berührungslinie nebeneinander her. Sie treffen auf ein NICOLsches Prisma, das in einer Kreisteilung an einem Hebel drehbar angebracht ist und zwar so, daß in der Nullstellung das ordentliche Bild, welches vom unteren Spalt kommt, ausgelöscht wird. Nach Drehung um 90° wird das außerordentliche Bild (vom oberen Spalt) ausgelöscht. Dazwischen findet man eine Stellung des Nicols, wo beide Spaltbilder gleiche Helligkeit haben. Nach Durchlaufen des Nicols treten die beiden Strahlenbündel in das dispergierende Prisma und werden zu zwei übereinander liegenden Spektren auseinandergezogen, deren Helligkeit in der vom Okularschieber ausgeschnittenen Spektralgegend man nun vergleicht, indem man durch Drehung des Nikols auf gleiche Helligkeit einstellt.

---

[1] Z. phys. Chem. **3**. 562. 1889. — [2] WIED. Ann. **1**. 351. 1877.

Die genaue Berührung der beiden übereinander liegenden Spektren gilt, wenn der Spalt im Brennpunkt der Kollimatorlinse sich befindet, nur für eine mittlere Wellenlänge. Um dieselbe auch für die roten und blauen Spektralteile herzustellen, muß man den Spalt um ein geringes aus dem Brennpunkt verschieben. Strenggenommen hat man dann auch das Beobachtungsfernrohr aus seiner Einstellung auf Unendlich etwas herauszudrehen. Das Okular des Fernrohres stellt man auf Bildschärfe des Okularschiebers ein. Zur Ortsbestimmung im Spektrum ist der Apparat mit einem Skalenrohr versehen, welches wie gewöhnlich angebracht ist.

Die Berechnung der Extinktionskoeffizienten geschieht auf folgender Grundlage: Denken wir uns vor dem Spalt das gewöhnliche Absorptionsgefäß von 11 mm lichter Weite aufgestellt, mit Lösungsmittel (Wasser, Alkohol usw.) beschickt und den SCHULZschen Glaskörper darin versenkt. Das Absorptionsgefäß werde vor dem Spalt in solcher Höhe angebracht, daß das Bild der oberen Kante des Glaskörpers auf die Querleiste des Spaltes trifft. Dann ist wegen der Reflexionsverluste die Flächenhelle des oberen Spaltes nicht gleich der des unteren. Jene heiße i, diese i_1. Bezeichnen wir mit α_0 die Drehung des Nikols, die nötig ist, um im Gesichtsfeld gleiche Helligkeit zu erzeugen, wobei die Drehung gerechnet wird von der Stellung, wo das ordentliche Bild verschwindet, so sind die Intensitäten des Bildes der oberen Spalthälfte $i\,a\cos^2\alpha_0$ und die des unteren $i_1\,a_1\sin^2\alpha_0$ einander gleich. a und a_1 sind Koeffizienten, welche die Schwächung des ordentlichen und außerordentlichen Strahlenbündels durch Reflexionen und Absorptionen im Apparat zum Ausdruck bringen. Es ist also

$$\frac{i}{i_1} = \frac{a_1}{a}\,\mathrm{tg}^2\,\alpha_0 \quad .$$

An dem Verhältnis der Lichtstärken und an der Drehung α_0 würde nichts geändert werden, wenn wir uns von vornherein das auffallende Licht um so viel geschwächt denken, als es durch 1 mm Schichtdicke der zu untersuchenden farbigen Lösung geschwächt würde. Wir können uns unter i und i_1 daher auch Licht vorstellen, welches durch 1 mm Schichtdicke der Lösung hindurchgegangen ist. Beschicken wir nunmehr den Absorptionstrog mit der Lösung, so haben wir also im unteren Spalt die Flächenhelle i_1, im oberen die geringere Flächenhelle i_2. Besteht Helligkeitsgleichheit im Gesichtsfelde bei der Drehung so gilt:

$$i_2\,a\cos^2\alpha = i_1\,a_1\sin^2\alpha$$

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{a_1}{a}\cot^2\alpha \quad .$$

Demnach

$$\frac{i}{i_2} = \mathrm{tg}^2\,\alpha_0 \cdot \cot^2\alpha$$

oder

$$\log\frac{i}{i_2} = 2\,(\log\mathrm{tg}\,\alpha_0 + \log\cot\alpha) = \varepsilon \quad ,$$

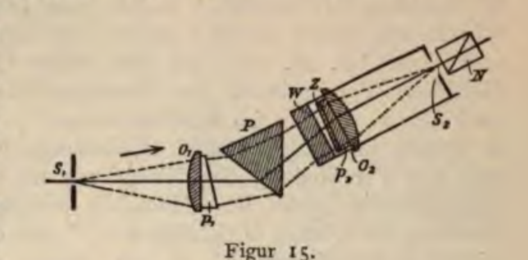
da $\frac{i_2}{i}$ die übrigbleibende Lichtstärke angibt, die der Schwächung durch eine Schicht der Lösung von 1 cm Dicke entspricht.

Weitere Spektrophotometer mit Polarisation sind von HÜFNER, GLAZEBROOK, CROVA, WILD beschrieben worden, in bezug auf welche auf die „Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse" von G. u. H. KRÜSS[1] verwiesen sei. Neuerdings ist ein von A. KÖNIG[2] angegebenes Spektralphotometer durch MARTENS

[1] Leipzig. 1891. — [2] WIED. Ann. 53. 785. 1894.

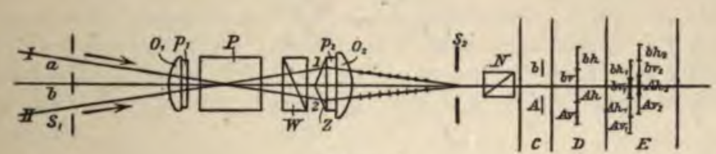
und GRÜNBAUM[1] so vervollkommnet worden, daß dieses Instrument zurzeit wohl das leistungsfähigste Spektralphotometer zur Untersuchung der Extinktion von Lösungen und farbigen Gläsern vorstellt.[2] Es ist so eingerichtet, daß die brechende Kante des dispergierenden Prismas horizontal zu liegen kommt, während das Beobachtungsfernrohr schräg aufwärts gerichtet ist und durch Drehung um eine horizontale Achse auf die verschiedenen Spektralgebiete eingestellt werden kann. Der analysierende Nikol befindet sich zwischen Auge und Okularspalt, wodurch erreicht wird, daß man bei bequemer Kopfhaltung schräg nach unten blickend, die Einstellung auf gleiche Helligkeit und Ablesung des Teilkreises ohne Kopfverstellung ausführen kann.

Die optische Einrichtung des Photometers beschreiben MARTENS und GRÜNBAUM[3] wie folgt: „Die vom Spalte S_1 (Figur 15) ausgehenden Strahlen werden von der Objektivlinse O_1 parallel gemacht, durch das Flintprisma P nach Maßgabe der Wellenlänge abgelenkt und durch die Objektivlinse O_2 zu einem Spaltbilde am Orte des Okularspaltes S_2 vereinigt. Der durch S_2 blickende Beobachter sieht die ganze Fläche der Objektive gleichmäßig und einfarbig beleuchtet. Die beiden Prismen p_1 und p_2 aus Crownglas haben die wichtige Aufgabe, die zweimalige Reflexion von Strahlen an den optischen Flächen, die bei der alten Konstruktion sehr störend wirkte, unschädlich zu machen. Figur 16 stellt einen horizontalen Schnitt durch das Photometer dar; man muß sich natürlich die Ebene der Zeichnung in Wirklichkeit im Dispersionsprisma P umgebogen vorstellen.



Figur 15.

Der Eintrittsspalt S_1 ist durch Blenden in zwei Spalte a und b geteilt, in welche die miteinander zu vergleichenden Lichtbündel I und II eintreten.



Figur 16.

Nehmen wir zunächst an, das Wollastronprisma W und das Zwillingsprisma Z seien nicht vorhanden. Dann würden von den Spalten a und b zwei Bilder, b und A, entstehen, wie es im Teil C der Figur 16 dargestellt ist. Denken wir uns nun das Wollastronprisma, welches aus zwei verkitteten Kalkspaltprismen besteht, eingesetzt, dann entstehen durch Doppelbrechung zwei Bilder b_h und A_h (vergl. Figur 16 D) mit horizontaler Schwingungsrichtung des Lichtes; zwei andere Bilder b_v und A_v mit vertikaler Schwingungsrichtung. Nehmen wir nun weiter an, auch das Zwillingsprisma Z werde eingeführt, dann entwirft die in Figur 16 obere Hälfte 1 eine nach unten abgelenkte Spaltbilderreihe b_{h1}, b_{v1}, A_{h1}, A_{v1}; die untere Hälfte 2 eine nach oben abgelenkte Spaltbilderreihe b_{h2}, b_{v2}, A_{h2}, A_{v2}. Nur das Licht der zentralen Bilder b_{v1} und A_{h2} wird nun vom Okularspalt durchgelassen. Mithin sieht ein am Okularspalt befindliches Auge das Feld 1 mit vertikal schwingendem Lichte vom Spalte b beleuchtet; das Feld 2 mit horizontal schwingendem Lichte vom Spalte a. Dieser Strahlengang

[1] DRUDEs Ann. **12**. 984. 1903. — [2] Zu beziehen von Schmidt und Haensch, Berlin S, Prinzessinnenstr. 16. — [3] l. c.

ist in der Figur 16 durch die ausgezogenen Strahlenbündel I und II angedeutet. Das Zwillingsprisma ist die eigentliche Vergleichsvorrichtung, auf die gleiche Helligkeit der beiden Hälften der photometrischen Vergleichsfelder wird bei allen Messungen eingestellt.

Da das von den Vergleichsfeldern ins Auge kommende Licht in zwei zueinander senkrechten Richtungen polarisiert ist, kann man leicht eine Vorrichtung zur meßbaren Änderung der Lichtintensitäten konstruieren; hierzu dient ein meßbar drehbares Nikol *N*, welches sich zwischen Okularspalt und Auge befindet."

Dem Apparat werden Absorptionsröhren in verschiedener Länge und eine dazu gehörige Beleuchtungsvorrichtung beigegeben, durch welche eine einwurfsfreie Durchstrahlung der absorbierenden Medien gewährleistet wird.

Die Methode der Beobachtung gestaltet sich folgendermaßen: Man bringt in den Gang der Strahlen I und II (vergl. Figur 16) zwei gleichlange Absorptionsröhren, von denen die eine mit der Lösung, die andere mit dem reinen Lösungsmittel beschickt ist, und stellt die beiden Hälften des Gesichtsfeldes auf gleiche Helligkeit (Verschwinden der Trennungslinie) ein. Diese Messung macht man zweimal: 1. Lösung im Strahlenbündel I, Lösungsmittel in II, Einstellung α_1; 2. Lösung im Strahlenbündel II, Lösungsmittel in I, Einstellung α_2. Die Winkel sind von der Stellung des Nikols aus zu zählen, bei der die rechte Hälfte des Gesichtsfeldes dunkel ist. Heißt die einfallende Lichtstärke J, die nach Durchstrahlung der Lösung übrigbleibende J' und die nach Durchstrahlung des Lösungsmittels übrigbleibende J'', so gilt (analog wie beim GLANschen Apparate) bei Messung 1:

$$\frac{J''}{J'} = \operatorname{tg}^2 \alpha_1 \quad ,$$

bei Messung 2:

$$\frac{J'}{J''} = \operatorname{tg}^2 \alpha_2 \quad .$$

Demnach:

$$\left(\frac{J'}{J''}\right)^2 = \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha_2}{\operatorname{tg}^2 \alpha_1}$$

oder:

$$\frac{J' / J}{J'' / J} = \frac{\operatorname{tg} \alpha_2}{\operatorname{tg} \alpha_1} \quad ,$$

somit:

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = \frac{\log \operatorname{tg} \alpha_2 - \log \operatorname{tg} \alpha_1}{d} \quad ,$$

wenn ε den Extinktionskoeffizienten der Lösung, ε_0 den des Lösungsmittels für die gewählte Wellenlänge und d die Länge der Absorptionsröhren in Zentimetern bedeutet. Meist wird ε_0 gegen ε zu vernachlässigen sein. Der Einfluß der Reflexion fällt bei dieser Methode heraus, da er für beide Röhren merklich gleich ist.[1]

Die Beleuchtung mit weißem Licht bringt bei den Polarisationsapparaten ähnliche Fehlerquellen mit sich, wie die VIERORDTsche Methode, wenn in einem Gebiete gemessen wird, wo die Absorptionskurve des absorbierenden Stoffes steil ansteigt oder stark gekrümmt ist. Der Extinktionskoeffizient wird dann abhängig von der Breite des Objektivspaltes, die man nicht weiter als auf 0,1 mm (entsprechend 4 $\mu\mu$) herabsetzen kann. Auch wird die Messung selbst erschwert durch die nicht mehr völlig identische Farbe der beiden Gesichtsfelder und deren nicht ganz gleiche Helligkeit rechts und links, bezw. oben und unten. Für exakte

[1] Die Fehlerrechnung siehe bei MARTENS und GRÜNBAUM, l. c. p. 999.

Messungen ist es daher wesentlich, mit einfarbigem Lichte zu arbeiten. Man hat sich dazu eine Anzahl leicht herstellbare Spektrallinien, die über das sichtbare Gebiet gleichmäßig verteilt sind, auszuwählen. MARTENS und GRÜNBAUM[1] empfehlen die in folgender Tabelle zusammengestellten Linien:

Nr.	Elem.	λ	Beobachter	Nr.	Elem.	λ	Beobachter
1	Pb	424,542	EXNER u. HASCHEK	17	Pb	537,29	THALEN
2	Hg	435,856	KAYSER u. RUNGE	18	Hg	546,097	KAYSER u. RUNGE
3	Pb	438,711	EXNER u. HASCHEK	19	Pb	560,80	THALEN
4	He	447,18	RUNGE u. PASCHEN	20	Hg	576,945 579,049	KAYSER u. RUNGE
5	Mg	448,13	EXNER u. HASCHEK				
6	Sr	460,751	EXNER u. HASCHEK	21	He	587,60	RUNGE u. PASCHEN
7	Zn	468,043	EXNER u. HASCHEK	22	Na	589,31	Mittelwert
8	Zn	472,250	EXNER u. HASCHEK	23	Sb	600,45	THALEN
9	Cd	480,009	KAYSER u. RUNGE	24	Zn	610,30	THALEN
10	H	486,149	AMES	25	Al	623,4 624,4	THALEN
11 12	Zn	491,20 492,46	THALEN	26	Zn	636,23	AMES
	N	500,3	THALEN	27	Sn	645,2	THALEN
13	He	501,57	RUNGE u. PASCHEN	28	H	656,304	AMES
14	Cd	508,606	KAYSER u. RUNGE	29	He	667,81	RUNGE u. PASCHEN
15	Ag	520,925	KAYSER u. RUNGE	30	Li	670,82	RUNGE u. PASCHEN
16	Tl	535,65	KAYSER u. RUNGE				

Für die Natrium-, Lithium-, Strontium- und Thalliumlinien bedient man sich der Flammenspektren, zweckmäßig unter Benutzung der BECKMANNschen Zerstäubungsvorrichtung, für die Quecksilberlinie der AARONSschen oder Uviollampe, für Wasserstoff und Helium der üblichen Vakuumröhren und für die Metalle elektrischer Funken, die mit großem Induktorium, WEHNELT-Unterbrecher und Leydener Flasche erzeugt werden. Von den Funken werden durch Linsen reelle Bilder auf die mit Seidenpapier oder Milchglas bedeckte Beleuchtungsöffnung des Photometrierapparates entworfen. Die Unruhe des Gesichtsfeldes wirkt etwas beeinträchtigend auf die Ablesegenauigkeit. Immerhin erlaubt das MARTENSsche Instrument beim Arbeiten mit Funken-Spektrallinien die Bestimmung von Extinktionskoeffizienten auf 0,5—1,0 % genau. Beim Arbeiten mit weißem Licht und bei den älteren Apparaten sind die Fehler durchschnittlich beträchtlich größer.

Kolorimetrie.

Bei stark gefärbten Stoffen, namentlich solchen, welche bis in hohe Verdünnung eine Seite des sichtbaren Spektrums nahezu völlig auslöschen, kann man an die Stelle der Spektrophotometrie zweckmäßig die sehr einfache unmittelbare Vergleichung der Farbstärke bei Beleuchtung mit weißem Licht treten lassen. Die Apparate, die dieser Vergleichung dienen, heißen Kolorimeter. Das Verfahren besteht darin, daß man zwei verschieden starke Lösungen, von deren einer man die Konzentration kennt, in solchen verschiedenen Schichtdicken betrachtet, daß die Helligkeiten des durchgelassenen Lichtes gleich werden. Zur Auswertung des Ergebnisses nimmt man den Satz von BEER als gültig an, d. h. man setzt die Konzentration den Schichtdicken, für welche gleiche Helligkeit besteht, umgekehrt proportional (vergl. p. 62).

Man erlaubt sich damit freilich eine Ungenauigkeit, da diese Beziehung immer nur für eine bestimmte Wellenlänge gelten kann, sobald der Absorptionskoeffizient mit der Wellenlänge sich ändert. Denn besteht das einfallende Licht J

[1] l. c. p. 995.

aus verschiedenfarbigen Strahlen mit den Intensitäten J_1, J_2, J_3, . . ., für welche die Absorptionskoeffizienten a_1, a_2, a_3 . . . . heißen mögen, so hat das aus der Schicht einer farbigen Lösung von der Dicke d austretende Licht die Intensität:

$$i = J_1 a_1^d + J_2 a_2^d + J_3 a_3^d + \dots$$

Wenn nun $a_1 = a_2 = a_3 = \dots$ ist, wird $i = J a^d$. Ist dies nicht der Fall, so entstehen Abweichungen von diesem, dem LAMBERTschen Gesetz (vergl. p. 61) und damit dann auch von dem Satze BEERS.

Bei kolorimetrischen Bestimmungen muß man daher immer von Fall zu Fall entscheiden, ob die Ungenauigkeit, welche hiervon herrührt, noch innerhalb der Meßgenauigkeit des benutzten Kolorimeters liegt. Da einerseits der Konzentrationsbereich unmittelbarer kolorimetrischer Vergleichung 1 : 10 nicht überschreitet und da andererseits die Genauigkeit der Ablesung meist 2 % nich übertrifft, so bleibt in sehr vielen Fällen der durch die Inhomogenität des Lichte verursachte Fehler unterhalb der Meßgenauigkeit.

Wenn beim Verdünnen innerhalb der Lösung ein chemischer Vorgang vc sich geht, der eine der in Lösung befindlichen farbigen Stoffarten (Molekü gattungen) ergreift (Dissoziation von Elektrolyten, von Komplexen, von Oxyhämc globin etc.), so kann die kolorimetrische Gehaltsbestimmung, auf den Bruttogeha bezogen, naturgemäß nicht zum zutreffenden Ergebnis führen, wohl aber, wen sie auf die Konzentration der einzelnen farbigen Stoffart bezogen wird.

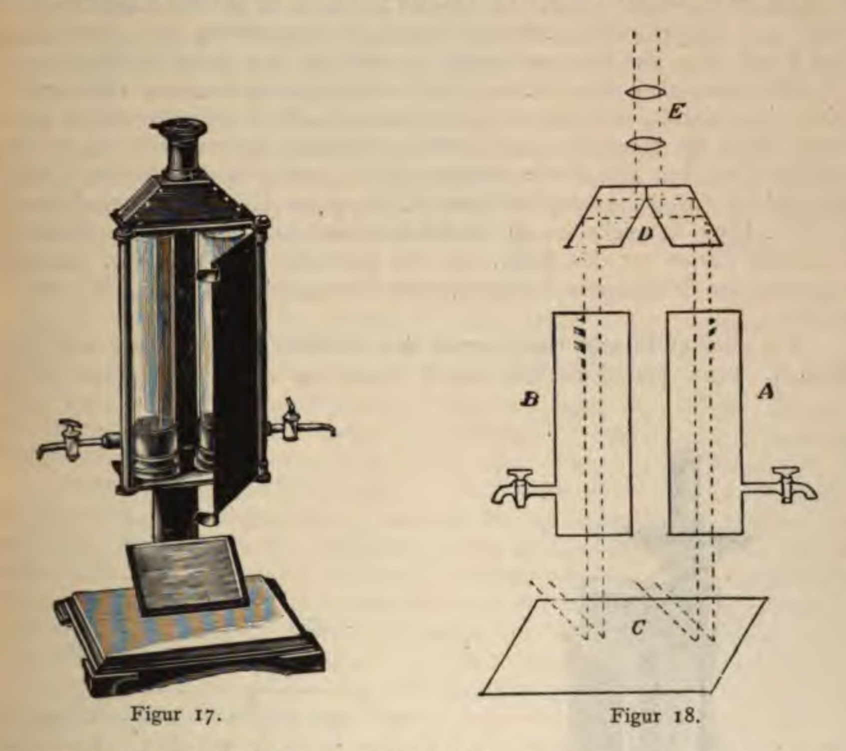
Das Konstruktionsprinzip der Kolorimeter besteht darin, durch geeigne optische Vorrichtungen die Strahlen, welche durch zwei miteinander zu ve gleichende Lösungen gegangen sind, unmittelbar nebeneinander ins Gesichtsfel zu bringen. Zur Einstellung auf gleiche Helligkeit wird die Schichthöhe d Lösungen meßbar veränderlich gemacht oder es wird eine Polarisationsvorrichtur angebracht. Die erste Methode findet in den Kolorimetern von DUBOSCQ ur WOLFF, die zweite in dem von KRÜSS Verwendung.

Die Einrichtung des Kolorimeters von WOLFF ist aus den Figuren 17 und 1 zu ersehen. Durch den Spiegel C fällt Licht in die graduierten und mit sei lichen Abflußhähnen versehenen Zylinder A und B. Die aus diesen Zylinder austretenden Strahlen werden durch Reflexionsprismen D in dem Gesichtsfe einer Lupe E vereinigt. In den einen Zylinder bringt man eine Lösung vc bekanntem Gehalt, in den anderen die zu untersuchende, und läßt nun von d konzentrierteren soviel durch den Hahn abfließen, bis beide Hälften des Gesicht feldes gleich hell sind. Man vermeidet dabei, durch zu lange Beobachtung das Auge zu ermüden. Die Berechnung des Gehaltes geschieht nach dem sch erwähnten Satze, daß die Konzentrationen bei gleicher Helligkeit sich umgekeh verhalten wie die Schichthöhen, also indem man $c : c' = h' : h$ oder $c' = c$ – setzt, wo c' die gesuchte, c die bekannte Konzentration und h und h' die z gehörigen Schichthöhen bezeichnen.

Von diesem Apparat unterscheidet sich derjenige von DUBOSCQ nur d durch, daß die Zylinder A und B, welche die Lösungen enthalten, keine se lichen Abflußhähne tragen. Statt dessen sind in ihnen an einem Zahntrieb, c eine Millimeterteilung mit Nonius trägt, zwei Tauchröhren konaxial verschiebb welche oben offen und unten durch planparallele Platten verschlossen sind. Du diese ist die Höhe der Flüssigkeitsschichten beliebig veränderlich.

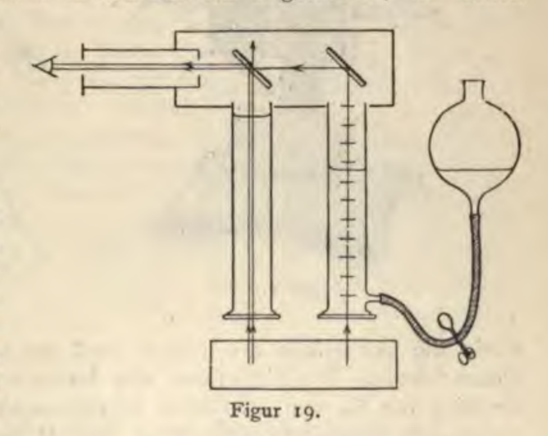
Bei der Handhabung beider Instrumente hat man darauf zu achten, c die einfallende Flächenhelle in beiden Zylindern gleich sei, wozu eine Prüfu der Helligkeit der beiden Hälften des Gesichtsfeldes auszuführen ist, wenn Absorptionszylinder leer sind.

Ganz ähnlich dem Kolorimeter von DUBOSCQ ist das sogen. „Diaphanometer“ von J. KÖNIG,[1] das von A. KRÜSS-Hamburg gebaut wird. Das Instrument hat seinen Namen daher, daß ihm geschwärzte Gläser beigegeben sind, durch welche es geeignet wird, den Trübungsgrad einer Flüssigkeit zu bestimmen. Im



Figur 17. Figur 18.

übrigen ist es wie ein Kolorimeter mit Tauchgläsern eingerichtet und als solches zu gebrauchen. Gegenüber dem Instrument von DUBOSCQ ist es insofern vervollkommnet, als das ovale Gesichtsfeld in drei Streifen eingeteilt ist, von denen der mittlere Licht von dem linken Zylinder, die beiden äußeren Licht vom rechten erhalten. Dadurch kann die Einstellung auf Helligkeitsgleichheit nicht unerheblich verschärft werden.



Figur 19.

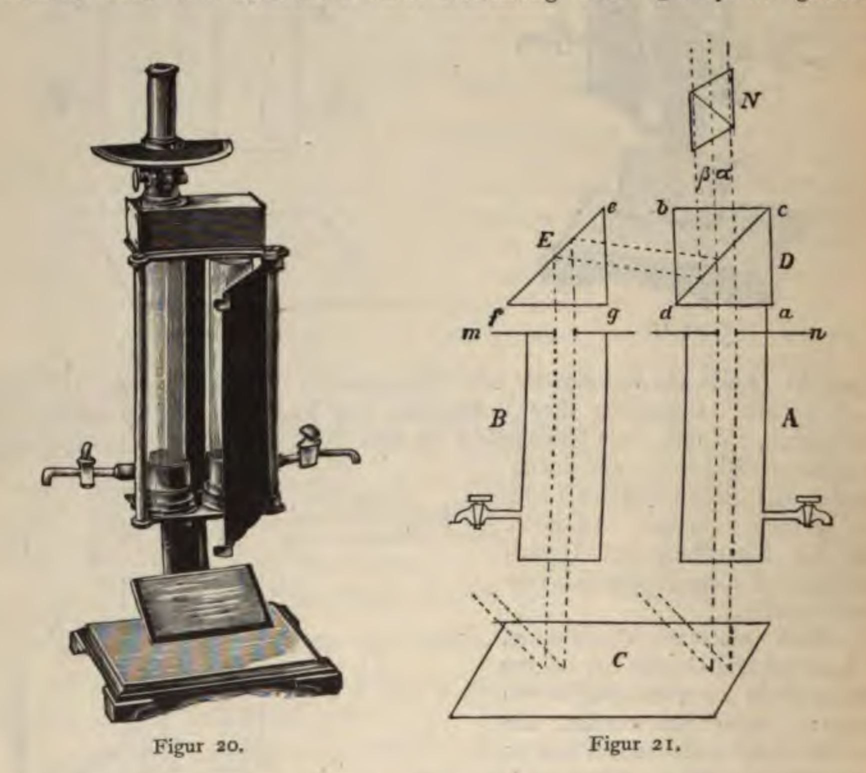
Eine einfache Vorrichtung, um eine scharfe Grenze der beiden Gesichtsfelder zu erreichen, ist von DONNAN[2] angegeben worden. Sie wird durch nebenstehende Figur 19 erläutert. Das durch die Absorptionsgefäße hindurchgegangene Licht gelangt durch Reflexion an zwei Spiegeln ins Auge. Von dem dem Auge näheren Spiegel ist der mittlere Teil des Spiegelbelages entfernt, so daß man durch das Glas hindurch auf den zweiten Spiegel blickt (zweckmäßig wäre wohl, nicht nur den Belag, sondern

[1] Zeitschr. f. Nahrungs- u. Genußmittel. **7.** 124. 1904. — [2] Zeitschr. phys. Chem. **19.** 465. 1896.

auch das Glas des mittleren Teiles des vorderen Spiegels zu entfernen). Für den Lichtverlust beim Durchgang durch das Spiegelglas ist eine empirische Korrektion zu ermitteln, indem man in beide Zylinder dieselbe Flüssigkeit gießt und auf gleiche Helligkeit einstellt. Die Höhenänderung in den die absorbierende Flüssigkeit enthaltenden Zylindern bewirkt DONNAN in zweckmäßiger Weise durch Heben und Senken eines trichterförmigen Vorratsgefäßes, das durch Gummischlauch mit dem Zylinder verbunden ist, wie aus der Figur ersichtlich.

Die Genauigkeit der Ablesung wird erhöht, wenn man vor das Auge einen farbigen Schirm hält, den man sich aus passend gefärbten Gelatinefolien herstellt.[1] Es wird dann die Einstellung auf gleiche Helligkeit dadurch erleichtert, daß bei ungleicher Helligkeit sich Farbenunterschiede in beiden Gesichtsfeldern entwickeln, gegen welche das Auge empfindlicher ist, als gegen Helligkeitsunterschiede. Hat man z. B. blaue Flüssigkeiten zu vergleichen und man bringt einen gelben Schirm von solcher Farbe vor das Auge, daß ein neutrales Grün entsteht, so erscheint bei zu dünner Schicht das entsprechende Gesichtsfeld gelbgrün, bei zu dicker blaugrün.

Von diesem Prinzip macht auch das Polarisationskolorimeter von KRÜSS[2] Gebrauch, wenn mit demselben unter Benutzung einer Quarzplatte gearbeitet



Figur 20. Figur 21.

wird, die zur Hälfte aus rechts- und zur anderen Hälfte aus linksdrehendem Quarz besteht. Die Einrichtung des Instrumentes zeigen die Figuren 20 und 21; sie wird von G. und H. KRÜSS folgendermaßen beschrieben:

„Die Kolorimeterzylinder *A* und *B* sowie der Spiegel *C* sind genau so angeordnet, wie bei dem WOLFFschen Kolorimeter, nur muß die spiegelnde

[1] Vergl. OSTWALD-LUTHER, Hand- u. Hilfsbuch physiko-chemischer Messungen. Leipzig. 1902. p. 248. — [2] Vergl. G. u. H. KRÜSS, Kolorimetrie u. quantit. Spektralanalyse. Leipzig. 1891.

Fläche entweder eine matte Glasscheibe oder ein Stück weißes Papier sein, da bei der Spiegelung an einer Glasfläche die Strahlen bereits polarisiert werden würden. Es kann auch das ganze Instrument trotz seiner Polarisationseinrichtung als gewöhnliches Kolorimeter benutzt werden. An Stelle der Reflexionsprismen aus Glas befindet sich hier die von W. GROSSE angegebene Kombination aus Kalkspatprismen. Das über dem Zylinder A befindliche Kalkspatprisma D ist ein sogenanntes GLANsches Luftprisma, dessen beide Hälften in der Schnittlinie cd wieder aneinandergefügt sind. Nur sind hier nicht wie sonst nur die Ein- und Austrittsflächen ad und cb poliert, sondern auch die eine Seitenfläche bd. Durch eine vorgesetzte Blende n wird bewirkt, daß nur ein schmales aus dem Zylinder A kommendes Lichtbündel das Prisma D durchsetzt. In diesem Lichtbündel werden an der Schnittfläche cd die ordentlichen Strahlen reflektiert, so daß nur die außerordentlichen in dem austretenden Bündel α enthalten sind.

Über dem zweiten Zylinder B befindet sich ein halbes Kalkspatprisma E von demselben Winkel wie das Prisma D. Die drei Flächen desselben fg, fe und eg sind poliert. Die durch die Blende m in dieses Prisma eintretenden Strahlen erleiden an der Fläche ef eine Reflexion, jedoch nur die ordentlichen Strahlen, während die außerordentlichen Strahlen durch das Prisma hindurchgehen. Das reflektierte Bündel wird an der Fläche cd des Prismas D nochmals reflektiert und tritt sodann unmittelbar neben dem Bündel α als Bündel β aus.

In den Gang der Strahlenbündel α und β ist dann das analysierende NICOLsche Prisma N eingeschaltet; dasselbe ist um seine Achse drehbar und seine Stellung kann auf einem geteilten Kreise K abgelesen werden. Es gibt nun bekanntlich eine Stellung, in welcher das außerordentliche Bild verschwindet und eine zweite, um 90° davon entfernte, in welcher dasselbe für das ordentliche der Fall ist. Werden diese beiden Stellungen mit 0° und 90° bezeichnet, so wird also bei Einstellung des Nicols auf 0° die Helligkeit des Strahlenbündels α gleich null sein, bei Einstellung auf 90° dagegen diejenige des Bündels β; in einer dazwischen liegenden Stellung werden beide Felder gleich hell erscheinen, und zwar wird dieses bei einer Einstellung auf 45° stattfinden, falls die beiden Lichtbündel α und β mit gleicher Helligkeit aus dem Prisma D austreten."

Wenn man nun in den Gang der Strahlen β und α eine Quarzplatte von 3,75 mm Dicke bringt, die zur Hälfte aus rechts- und zur Hälfte aus linksdrehendem Quarz besteht, so erblickt man in dem Gesichtsfeld vier Felder, von denen je zwei über Kreuz liegende gleiche Farbe und Helligkeit (nämlich Gelb und Blau bei weißem Licht) haben. Sind in den Gang der Strahlen zwei verschieden absorbierende Mittel eingeschaltet, so ändert sich mit der Helligkeit zugleich die Farbe der Felder, und man gewinnt bei dieser Anordnung den Vorteil, daß das Auge in dem gleichzeitigen komplementären Farbenwechsel je zweier anliegender Felder sich selbst kontrolliert und seine Empfindlichkeit schärft. Bei der Beobachtung mit der Quarzplatte läßt man den Nicol auf 45° stehen und läßt aus einem der beiden Zylinder, welche die Lösungen enthalten, so lange abfließen, bis die Gleichheit von Farbe und Helligkeit der kreuzweise liegenden Felder erreicht ist. Der Gehalt berechnet sich wie früher:

$$c = c' \frac{h'}{h} .$$

Arbeitet man dagegen ohne Quarzplatte, wobei das Gesichtsfeld aus zwei verschieden hellen Hälften besteht, so verwendet man gleiche Schichthöhen der Flüssigkeiten in beiden Zylindern und führt die Einstellung auf gleiche Helligkeit durch Drehung des Nicols herbei. Beträgt der Drehungswinkel des Nicols α, so gilt[1]

[1] G. u. H. KRÜSS, l. c. p. 20.

$$\frac{c}{c'} = k \operatorname{tg}^2 \alpha \quad .$$

k ist eine Konstante, die vom Apparat abhängt und den Absorptionen und Reflexionen an den optischen Medien desselben Rechnung trägt. Man bestimmt dieselbe, indem man in beide Zylinder die gleiche absorbierende Flüssigkeit in gleicher Höhe einfüllt, den Nicol auf 45° stellt und nun aus dem einen Zylinder solange Flüssigkeit abläßt, bis gleiche Helligkeit erreicht ist. Man hat dann

$$\frac{h}{h'} = k \quad .$$

Zusätzlich zu der p. 66 gegebenen Erläuterung des Farbenumschlages der Indikatoren möge hier noch eine originelle Verwertung kolorimetrischer Messungen zur Bestimmung der elektrolytischen Dissoziation der Indikatoren Platz finden. Wenn man nach SALM[1] beispielsweise zu der alkalischen, völlig dissoziierten Lösung von p-Nitrophenol (maximale Gelbfärbung) solange Säure zusetzt, bis die Färbung auf ihre halbe Stärke gesunken ist, also solange, bis sie gleich ist der Farbstärke der alkalischen Ausgangslösung in halber Schichthöhe — dies kann man im Kolorimeter leicht mit Schärfe erreichen —, so ist gerade die Hälfte der Indikatorsubstanz dissoziiert. Dies gilt unter der Voraussetzung, daß nur farbiges Ion (i) und farblose undissoziierte Substanz (w) vorhanden sind. Dann gilt:

$$\frac{c_{H^\cdot} \cdot i}{w} = k_e; \quad i = w; \quad c_{H^\cdot} = k_e \quad .$$

D. h. es ist in diesem Fall die Wasserstoffionkonzentration ($c_{H^\cdot}$) der elektrolytischen Dissoziationskonstante (k_e) numerisch gleich. Diese ist aber durch Potentialmessung mit einer Wasserstoffelektrode leicht zu bestimmen. Es findet sich so nach SALM für p-Nitrophenol $k_e = 2{,}3 \cdot 10^{-7}$.

Aus Leitfähigkeitsmessungen ist dieselbe Konstante von BADER[2] zu $1{,}2 \cdot 10^{-7}$ ermittelt worden. Das Nichtstimmen des kolorimetrischen und des Leitfähigkeitswertes zeigt, daß eine der Voraussetzungen nicht erfüllt sein kann. Es weist darauf hin, daß in der Lösung des p-Nitrophenols entweder neben dem farbigen Ion (i) noch farbloses Ion, oder neben dem farblosen Undissoziierten (w) noch farbiges Undissoziierte (f) in der Lösung vorhanden ist. In beiden Fällen wird die SALMsche kolorimetrische Bestimmung das zutreffende Ergebnis nicht liefern. Doch kann dieselbe leicht so vervollständigt werden, daß sie im Verein mit der Leitfähigkeit und Potentialmessung die Konzentration sämtlicher Stoffarten der Indikatorlösung auszuwerten gestattet.

Beschränken wir uns auf den Fall des Zusammenbestehens von farbigem Ion (i), farbigem Undissoziierten (f) und farblosem Undissoziierten (w). Dies entspräche beim p-Nitrophenol gerade der von HANTZSCH (vergl. p. 73) vertretenen Auffassung. Es wäre dann durch Einwage der Indikatorsubstanz die Gesamtkonzentration $c = i + f + w$ zu bestimmen; sodann ergäbe die kolorimetrische, wie oben auszuführende Messung die Gleichung $i + f = w = {}^1/_2\, c$; die entsprechende elektrometrische Messung ergibt $c_{H^\cdot}$, während aus der Leitfähigkeit

$$\frac{c_{H^\cdot} \cdot i}{(f + w)} = k_e = 1{,}2 \cdot 10^{-7}$$

hervorgeht. Diese Gleichungen gestatten i und f zu bestimmen. Durch Einsetzen in (vergl. p. 66):

$$\frac{c_{H^\cdot} \cdot i}{f} = k_f$$

läßt sich sodann k_f und weiterhin k_u (p. 66) auswerten.

[1] Zeitschr. f. Elektrochem. **12.** 99. 1906. — [2] Z. phys. Chem. **6.** 297. 1890. — HANTZSCH gibt übereinstimmend $k_e = 0{,}96 \cdot 10^{-7}$ (Ber. d. d. chem. Ges. **32.** 3070. 1899).

§ 9. Spektralanalytische Daten der Elemente und einiger Verbindungen.

Die nachfolgenden Angaben sind nur eine enge Auswahl der spektralanalytisch oder aus einem besonderen Grunde vornehmlich interessierenden spektralen Eigenschaften der elementaren Stoffe und einiger ihrer Verbindungen. Wegen der ausführlichen Beschreibung sämtlicher spektroskopischen Einzeldaten muß auf die Spezialwerke verwiesen werden, namentlich auf den dritten und die in Vorbereitung befindlichen vierten und fünften Bände von H. KAYSERS Handbuch der Spektroskopie, den Atlas der Emissionsspektren der meisten Elemente von HAGENBACH und KONEN (Jena 1905), die Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse von EDER und VALENTA (Wien 1904), die Ultravioletten Wellenlängentabellen der Bogen- und Funkenspektra der Elemente von EXNER und HASCHEK (Wien 1902 u. 1904), sowie auf die älteren Tabellenwerke von THALEN (Om spectralanalysis 1866), LECOQ (Spectres Lumineux, 1874), WATTS (Index of spectra, 1889).

Die Wellenlängenangaben beschränken sich im folgenden im allgemeinen auf den sichtbaren Spektralbezirk.

Gruppe der inaktiven Gase[1] (vergl. Figur 22).

Helium. Wenn das Gas im Vakuumrohr der elektrischen Entladung ausgesetzt wird, leuchtet es bei 7—8 mm Druck glänzend gelb, bei 1—2 mm glänzend grün. Die Gegenwart anderer Gase verdeckt das Heliumspektrum leicht, namentlich Argon. Die Hauptlinien des Heliums sind:

7056—6677—5875,9 (D_3)—5048 (Leicht verdeckt durch Verunreinigung)
5015,6—4922—4713—4472.

Neon. Die meisten Linien dieses Gases liegen im Rot. Eine glänzende Linie im Gelb liegt bei 5852,6 (D_5). Die Hauptlinie im Grün ist 5016. Mit ihrer Hilfe kann Neon leicht entdeckt werden.

Argon.[2] Unter dem Einfluß der Funkenentladung ohne Leydener Flaschen leuchtet das Gas rot; bei oszillatorischer Entladung (mit Leydener Flaschen) dagegen blau. Das Spektrum ist beide Male gänzlich verschieden. Unter Umständen werden beide Spektra gleichzeitig erregt, dann ist die Leuchtfarbe weiß. Im weniger brechbaren Teil des roten Spektrums sind die Wellenlängen die folgenden:

---

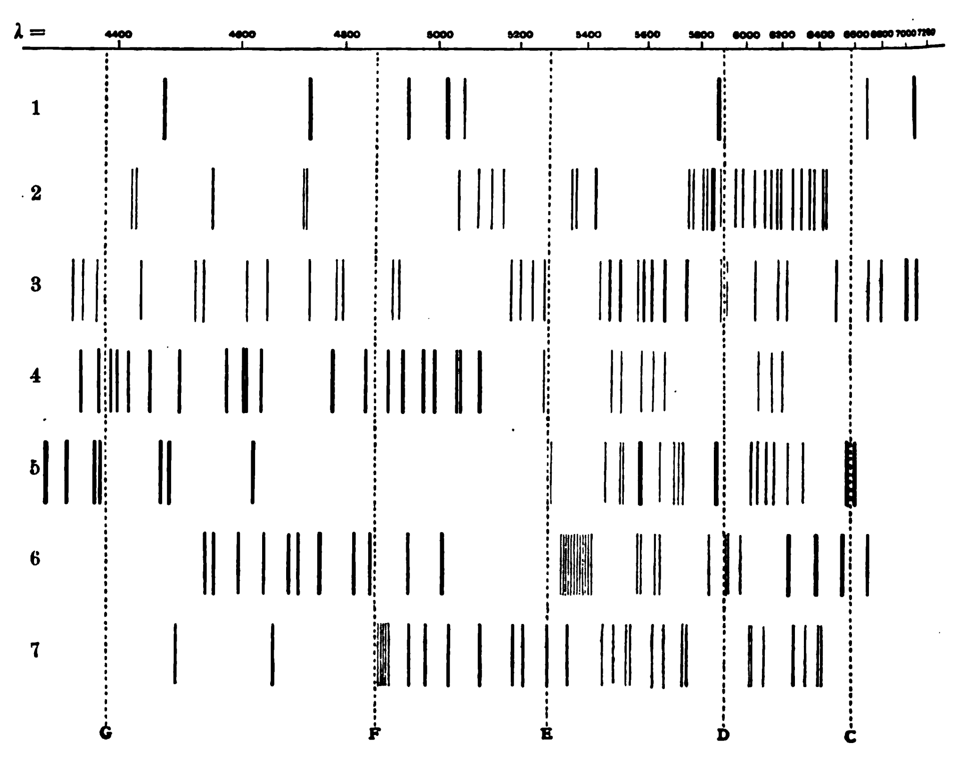
[1] Vergl. M. W. TRAVERS, The experimental Study of gases. London. Macmillan. 1901.
[2] Vergl. EDER und VALENTA, Beiträge zur Photochem. und Spektralanalyse. Wien. 1904. p. 214—264.

7066,6 6964,8	sehr glänzend	5651,0 5607,4 (5572,9) 5559,0 5496,2 5451,9 (5421,7)	Gruppe mit fünf starken Linien
6752,7 6676,5	schwach		
6415,2	starke Linie		
6212,5 6172,9	schwach		
6033,7	stark	5253,8 5221.6 5187,5 5162,6	Gruppe von vier Linien
5912,5 5889,0	ziemlich stark		
5739,9	ziemlich stark		

Im blauen Spektrum treten gewöhnlich diese Linien zum größeren Teil auch auf, jedoch schwächer. Dagegen sind im blauen Spektrum mehr und stärkere blaue Linien als im roten. Die stärksten sind die folgenden:

4806—4610—4430—4426—4380—4348—4331—4277—4266—4104 .

Gegenwart von Stickstoff verdeckt das Argonspektrum.



Figur 22.

Spektra der inaktiven Gase: 1 Helium, 2 Neon, 3 und 4 Argon (rotes und blaues Spektrum), 5 Krypton, 6 und 7 Xenon.

Krypton. Hier ist das Spektrum wie beim Helium und Neon unabhängig von der Natur der Entladung. Das Leuchten ist gelbgrün. Hauptlinien: 5871 und 5570,5. Beide auch sichtbar, wenn das Gas in geringer Menge in einer Mischung vorhanden ist. Die beiden Linien gehören wahrscheinlich auch zum Nordlichtspektrum.

Xenon. Das Leuchten in der intermittierenden Entladung (Vorschaltung einer Funkenstrecke) ist blau, in der oszillatorischen (Nebenschaltung eines Kondensators) grün. Wegen der Wellenlänge der Linien vergl. die Figur 22, Nr. 6 und 7.

2. Metalloide.

Wasserstoff. Die vier Linien des sichtbaren Spektrums sind:

$H\alpha(C) = 6562{,}1$; $H\beta(F) = 4861{,}5$; $H\gamma = 4340{,}7$;
$H\delta(h) = 4102{,}8$.

Die Wellenlängen der ultravioletten Serienlinien vergl. p. 49.

Bei sehr niederen Drucken gesellt sich zu dem gewöhnlichen Spektrum ein zweites aus sehr vielen anderen Linien bestehendes Spektrum, das sog. Kompoundspektrum.[1]

Wasserdampf besitzt im Ultrarot ein Bandenspektrum, dessen hauptsächlichste Linien bei

λ 1,4—1,9—2,7—5,2 bis 6,1—6,5 bis 8,3 μ

liegen. Dieselben treten in der Knallgasflamme in Emission auf.[2] Dazu treten im Ultraviolett noch Banden mit Kanten bei

λ 347—343—306—281—261 $\mu\mu$.

Dieselben werden auch von der Flamme der Kohlenwasserstoffe (Bunsenflamme) ausgesandt.[3]

Wasser und Eis haben im Ultrarot dieselben Absorptionsbanden wie der Wasserdampf. Reines Wasser ist in dicken Schichten blau-grün. Es absorbiert namentlich stark in der Gegend von $\lambda = 600\ \mu\mu$.[4]

Sauerstoff. Derselbe besitzt zwei Linienspektren in Emmission, je nachdem die Entladung im Geißlerrohr mit oder ohne Einschaltung von Leydener Flasche und Funkenstrecke erzeugt wird. Das Spektrum ohne Flasche hat als stärkste Linien:

6158—5436—5330—4369 .

Es ist nach RUNGE und PASCHEN[5] ein Serienspektrum. SCHUSTER nannte es Kompoundspektrum. Das Linienspektrum mit Flasche, das sogen. „elementare" Spektrum, ist sehr linienreich. Hauptlinien:

5208—4941—4706—4700—4676—4662—4642—4415 .

Bei höherem Druck erscheint im Licht des negativen Pols ein Bandenspektrum, welches bei noch höherem Druck in ein kontinuierliches Spektrum übergeht. Außerdem kennt man noch drei weitere Sauerstoffspektren, nämlich das Absorptionspektrum des kalten Sauerstoffs, welches in den, in Linien auflösbaren, gesetzmäßig gebauten, Banden *A*, *B*, *a* des Sonnenspektrums vorliegt, das Spektrum von JANSSEN und das Absorptionsspektrum des Ozons. Die Absorptionsbänder des flüssigen Sauerstoffs fallen fast mit den FRAUNHOFERschen Linien *A*, *B*, *α* zusammen,[6] sind aber nicht in Linien auflösbar.

Das Spektrum von JANSSEN[7] ist unter den terrestrischen Linien des Sonnenspektrums nur unter sehr günstigen atmosphärischen und optischen Bedingungen

---

[1] L. H. PARSONS, Astrophys. J. **18**. 112. 1903. — [2] PASCHEN, WIED. Ann. **52**. 209. 1894. — [3] EDER u. VALENTA, Beitr. Photochem. u. Spektralanal. Wien. 1904. p. 24. — [4] Photometr. Messungen vergl. AUFSESS, Farbe der Seen. München. 1903. — [5] WIED. Ann. **61**. 641. 1897. — [6] LIVEING u. DEWAR, Phil. Mag. (5) **34**. 205. 1892. — [7] Compt. Rend. **101–120**.

und auch dann nur äußerst schwach zu sehen. Es wird deutlich sichtbar er wenn Sauerstoff in Stahlröhren unter hohem Druck untersucht wird. Die nic in Linien auflösbaren Bänder liegen bei:

$$\lambda = 632-622; \quad 580-572; \quad 482-478 \quad .$$

Ihre Intensität wächst proportional dem Quadrate der Dichte. Dies l vermuten, daß es von einer Sauerstoffart O_4 hervorgebracht wird, die mit d gewöhnlichen Sauerstoff im Gleichgewicht steht, $2\,O_2 \rightleftarrows O_4$, und bei gewöl lichem Druck in minimaler Konzentration besteht.

Die Absorption des Ozons[1] liegt als ein breites Band zwischen λ 300 u λ 220 mit einem Maximum bei etwa λ 258. Dieses Absorptionsband bedi sehr wahrscheinlich das Ende des Sonnenspektrums bei etwa λ 300. Denn in der Atmosphäre enthaltene Ozonmenge, schätzungsweise $0{,}77 \times 10^{-6}$ V Proz., genügt, um die Intensität der Sonnenstrahlung bei λ 260 an der Erdob fläche auf den sechsten Teil derjenigen an der Grenze der Atmosphäre her zudrücken.

Stickstoff. Der Stickstoff besitzt drei Spektren, zwei Banden- und Linienspektrum. Die ersteren treten im Vakuumrohr ohne, das letztere Leydener Flaschen auf. Von den beiden Bandenspektren tritt das eine im Li des positiven, das andere in dem des negativen Poles auf. Die Hauptlinien Linienspektrums sind:

6620—6324—5935—5846—5745—5474—5177—4645—4530—4340

Die Emission des Stickstoffs macht, vermischt mit Linien des Sauerst das Luftspektrum aus, das in der Funkenentladung in Luft namentlich zwisc Elektroden aus C, Cu, Ag, Au, Pt, Al gesehen wird.

Figur 7 (p. 29) stellt nach der Zeichnung von LECOQ DE BOISBAUDRAN Spektren der Luft bei mittlerer Funkenlänge dar. Es sind dies die beid Bandenspektren des Stickstoffs. —

Vom Ammoniak erhält man ein Bandenspektrum, wenn man es mit Wass stoff an der Luft verbrennt. Im sichtbaren Teil besteht dasselbe aus von R bis Violett sich erstreckenden Banden, die aus vielen unregelmäßig verteil Linien bestehen. Im Ultraviolett folgt eine Bande mit den Hauptlinien 33 und 3370, hierauf noch fünf gleich gebaute Banden mit Kanten nach R Im Vakuumrohr beobachtet man das Ammoniakspektrum nicht wegen Zerfa In der Stickstoffflamme (Hochspannungslichtbogen in Luft) erkennt man Band des Stickoxydes.[3] In Absorption erhält man vom Stickstoffdioxyd ein Band spektrum, das sich aus zahlreichen Banden in Orange, Gelb und Grün sammensetzt.[4]

Kohlenstoff. Wenn sehr kräftige Funken durch Kohlensäure, Kohleno oder Kohlenwasserstoffe schlagen, so erhält man ein Linienspektrum, welc man als dasjenige des elementaren Kohlenstoffs betrachtet. Dasselbe ist du eine starke rote Doppellinie 6583 und 6577, eine Linie im Gelbgrün 5380, grüne Linien 5152, 5144, 5133, zwei violette 4556 und 4267 und eine größ Zahl ultravioletter Linien ausgezeichnet. Nach HERBERT[5] soll die rote Dopp linie auf Zusatz von Wasserstoff zu Kohlensäure verschwinden, die übrigen Lin sollen davon unbeeinflußt bleiben. Das Linienspektrum des elementaren Kohl stoffs bekommt man auch bei Funkenentladungen zwischen Elektroden aus rei Holzkohle in Wasserstoff- oder Kohlensäureatmosphäre. Im ersten Fall s

---

[1] Vergl. J. CHAPPUIS, C. R. **91.** 985. 1880. EDGAR MEYER, DRUDES Ann. **12.** 1903. — [2] Vergl. EDER, Beitr. zur Photochem. u. Spektralanalyse. Wien. 1904. p. 36 [3] Physikal. Zeitschr. **5.** 390. 1904. — [4] Vergl. HASSELBERG, Mém. St. Petersburg. (7) 1879. — [5] Phil. Mag. (4) **4.** 202. 1902.

man neben den Kohlelinien das Wasserstoff- und Swanspektrum, im letzteren Fall das Sauerstoffspektrum. Läßt man zwischen Holzkohleelektroden den Funken in Luft überschlagen, so erhält man neben dem Kohlespektrum das „Luftspektrum“, ferner Cyanbanden und eventuell (unter Mitwirkung der Feuchtigkeit) das Swanspektrum.[1]

Die Verbindungen des Kohlenstoffs geben Bandenspektra, von denen wir vier unterscheiden: das Swanspektrum, das Kohlenoxyd-, Kohlensäure- und Cyanspektrum. Das Swanspektrum[2] hat nach Rot gerichtete Kanten bei **4380**, **4737**, **5161**, **5635**, **6187**. Man sieht es im inneren Flammenkegel der Bunsenflamme, äußerst intensiv im inneren Kegel der entleuchteten Acetylenflamme, in Vakuumröhren mit Kohlenwasserstoffen, bei Funkenentladungen in feuchter Luft oder in Wasserstoff zwischen Kohleelektroden, bei Büschelentladungen in Alkohol, Glycerin, Äther, Essigsäure, desgleichen wenn der Lichtbogen unter Flüssigkeiten, wie Petroleum, Anilin usw., hergestellt wird, aber auch in der Cyanflamme, sowie bei Entladungen durch CO_2 und CO während der ersten Zeit des Durchganges der Entladung, schließlich, wenn auch weniger deutlich, bei Entladungen in CS_2, CCl_4, $CHCl_3$. Es fehlt in den Flammen von CO und CS_2.[3]

Da hiernach das Swanspektrum mehr oder weniger in allen Kohlenstoffverbindungen auftritt, so hat sich die Ansicht entwickelt, daß dasselbe der Kohle selbst zuzuschreiben sei. Allein man muß dagegen geltend machen, daß nach HABER und RICHARDT[4] der grüne Kegel der Bunsenflamme nur 1500° C heiß ist und bei dieser Temperatur die Konzentration des Kohlenstoffs im Gas so minimal ist, nämlich sicher geringer als die Dampfspannung der Kohle bei 1500° C, daß sie auch der Empfindlichkeit eines spektroskopischen Nachweises entgehen dürfte. Plausibler scheint es daher anzunehmen, daß die Empfindlichkeit des spektroskopischen Nachweises von Kohlenwasserstoffen eine sehr hohe sei und das Swanspektrum, welches wir diesen Stoffen zuweisen, auch in Funken durch CO, CS_2, CN deswegen auftrete, weil die letzten Spuren von Wasserstoff, Wasser oder Kohlenwasserstoffen aus ihnen nicht zu entfernen sind, ähnlich wie man in den Flammenspektren beliebiger Salze die Natriumlinie sieht. SWAN selbst hat das nach ihm benannte Spektrum Kohlenwasserstoffen zugeschrieben und ein Überschlag der in Betracht kommenden chemischen Verhältnisse scheint zu lehren, daß er damit das Richtige getroffen hat. Wir schließen uns seiner Auffassung an, obwohl die übliche Meinung dahin neigt, das Swanspektrum als das Bandenspektrum der Kohle selbst zu betrachten. — Das Swanspektrum kommt auch im Sonnenspektrum[6] vor (Acetylen).

Außer dem Swanspektrum kommt in Kohlenwasserstoffspektren noch ein anderes Spektrum vor[5] mit einer Kante nach Rot bei **4315** und Kanten nach Violett bei:

4368—3872—3627 .

Das Kohlenoxydspektrum sieht man glänzend in Vakuumröhren mit Kohlenoxyd, ferner in Röhren mit Sauerstoff, wenn Verunreinigungen mit Fettdämpfen entstehen, die von den Schliffen der Luftpumpe herrühren, schließlich in Röhren mit Kohlensäure, welche durch den Durchgang des Funkens dissoziiert wird. Es fehlt in Flammen. Es wird gewöhnlich, und wohl mit Recht, dem Kohlenoxyd zugeschrieben. Eine abweichende Ansicht suchten neuerdings A. SMITHELLS[6] und BALY und SYERS[7] zu begründen, welche das Oxykohlenstoffspektrum der Kohlensäure und das Swanspektrum dem Kohlenoxyd zuschreiben. Vergl. hierzu die

[1] EDER u. VALENTA, Beiträge. Wien. 1904. p. 69. — [2] Vergl. EDER u. VALENTA, ebenda. p. 1 u. 348. — [3] Vergl. KONEN, DRUDES Ann. **9.** 742. 1902. — [4] Zeitschr. anorg. Chem. **38.** 1. — In der Aureole des grünen Kegels herrscht Wassergasgleichgewicht. Zu diesem gehören stabil kleine, aber analytisch nachweisbare Mengen Methan. — [5] KONEN, l. c. — [6] Phil. Mag. (6) **3.** 476. 1901. — [7] Proc. Phys. Soc. London. **17.** 386. 1901.

Kritik KONENS, DRUDES Ann. **9.** 742. Das Kohlenoxydbandenspektrum ha
Kanten gegen Rot. Die wesentlichen sind:

4509—4834—5196—5608—6078—6399—6622 .

Das Spektrum tritt in Vakuumröhren sehr häufig als Verunreinigung au

Das Cyanspektrum erscheint in dem in Luft oder Stickstoff zwischen Kohle
elektroden brennenden elektrischen Lichtbogen, sowie in der Cyanflamme. E
tritt nur auf, wenn Stickstoff zugegen ist und wird daher dem Cyan zugeschriebe
Eine Anzahl Cyanbanden kommen im Sonnenspektrum umgekehrt vor. Es ist j
zu erwarten, daß Cyan sowohl wie Acetylen bei der Temperatur der Sonn
beständig sind.[1] — Die Hauptbanden des Cyans liegen im Blau und Viole
und reichen von 4606 bis 4502 und von 4220 bis 4150. Im Ultraviolett g
sellen sich dazu Banden mit Kanten bei:

3884—3872—3862—3854—3590—3586—3361 .[2]

Das Spektrum der Kohlensäure besitzt Emissionsbänder im Ultrarot m
Maximis bei $\lambda = 4{,}4$ und $2{,}6\ \mu$. Dieselben sind in jeder Flamme enthalten. A
Absorptionsbänder treten sie, mit ihren Maximis nur sehr wenig verschoben,
der kalten Kohlensäure auf.[3] Ein drittes, sehr starkes Absorptionsband liegt b
$14{,}7\ \mu$.[4]

Chlor. Das Linienspektrum erhält man in Vakuumröhren mit Chlor od
Zinntetrachlorid und wenn Funken durch Chlor von Atmosphärendruck durc
schlagen. Die Hauptlinien sieht man auch, wenn sehr kurze Funken von ein
Platinspitze auf Salzsäure überspringen (LECOQ). Die Hauptlinien sind:

5457—5444—5423—5221—4820—4810—4795—4344 .[5]

Das Absorptionsspektrum des kalten Chlors besteht aus vielen Banden i
Grün und Blau; Violett wird ganz absorbiert.[6]

Brom. Bei Entladungen durch Bromdampf tritt ein Linienspektrum au
wenn Brom in Wasserstoff verbrennt, leuchtet es mit kontinuierlichem Licht. D
Hauptlinien des Linienspektrums sind:

6351—5831—5600—5590—5436—5335—5304—5238—5165—4787—
4706—4680—4625—4543—4366 .

Der kalte Bromdampf gibt ein Bandenspektrum in Absorption, welch
aber auch in Emission erhalten werden kann.[7]

Jod. Das Linienspektrum erhält man ebenso wie das des Broms, auße
dem aber auch, wenn man Joddampf durch Erhitzen zum Glühen bringt. D
kalte Joddampf gibt ein kannelliertes Bandenspektrum in Absorption, welches v
Rot bis Violett reicht. Beim Erhitzen nimmt die Absorption im Violett u
Blau erst zu, später wieder ab. Dieses Spektrum sieht man auch in Emissi
wenn der Dampf zu glühen beginnt. Bei weiterer Steigerung der Erhitzung t
ein Wechsel in dem Linienspektrum ein bei Temperaturen, bei denen die Diss
ziation J_2 in 2J beträchtlich wird.[8] Man darf daher das Bandenspektrum d

---

[1] OSTWALD, Grundriß d. allgem. Chemie. 3. Aufl. p. 343. — BREDIG, Chem. extre
Temperaturen. Leipzig. 1901. — [2] EDER und VALENTA, Beiträge. Wien. 1904. p. 67.
[3] PASCHEN, WIED. Ann. **53.** 334. 1894. — [4] RUBENS u. ASCHKINASS, ebenda. **64.** 5
1898. — RUBENS u. LADENBURG, Verh. deutsch. phys. Ges. **7.** 170. 1905. — [5] EDER
VALENTA, Beiträge. p. 364. — [6] Vergl. R. LAIRD, Astrophys. Journ. **14.** 85. 1901.
[7] GOLDSTEIN, Emissionsspektra erster Ordnung bei den Haloiden. Verh. physik. Ges. 18
38. — EDER u. VALENTA, Spektrum des Broms, Wien. Denkschr. **68.** 1899. — HASS
BERG, Untersuch. Absorptionssp. d. Broms. Kgl. Svensk. Vet. Akad. Handl. **24.** 1890.
EDER u. VALENTA. Beiträge. Wien. 1904. p. 369. — [8] KONEN, W. A. **65.** 257. 1898.

ersteren und das Linienspektrum dem letzteren Stoffe zuschreiben. Die Hauptlinien sind:

5950—5464—5404—5101—3898 .

Die Lösungen von Jod in Wasser, Alkohol, Äther sind braun, diejenigen in Chloroform und Schwefelkohlenstoff violett. Die Molekulargröße des gelösten Jods ist indessen beide Mal dieselbe, nämlich J_2. Übrigens hängt die Farbe des gelösten Jods von der Temperatur ab: Jod, in Fettsäureester gelöst, ist bei gewöhnlicher Temperatur braun, bei $+80^{0}$ C violett, und, in Schwefelkohlenstoff gelöst, bei -80^{0} C braun, bei gewöhnlicher Temperatur violett.[1] Die braunen Jodlösungen enthalten das Jod in Form von Hydraten, Alkoholen usw. gelöst.[2]

Schwefel.[3] Der Dampf des siedenden Schwefels absorbiert das Licht kontinuierlich vom Orange an nach dem brechbareren Ende hin. Bei weiterer Erhitzung geht dieses kontinuierliche Spektrum in ein kannelliertes Absorptionsspektrum über in dem Temperaturgebiet, in dem die Dampfdichte des Schwefels durch Zerfall in Moleküle S_2 sich stark ändert. Bei Rotglut ist dieses Spektrum auch in Emission zu beobachten. Die Hauptlinien desselben sind:

525—519—509—504—489—484—465,5—448 .

Dasselbe Bandenspektrum entsteht mit schwachen Funken in Vakuumröhren. Mit starken Funken erhält man dagegen ein Linienspektrum. Hauptlinien:

6290—5640—5606—5454—5345—5201—5033—4552—4525—4485—4464.

Dieses Spektrum gibt auch H_2S und SO_2 in Vakuumröhren. Wenn Schwefel oder Schwefelwasserstoff brennt, sieht man ein kontinuierliches Spektrum, dessen größte Helligkeit im Blau liegt. — Bei relativ schwachen Entladungen und niederem Druck erscheint im Schwefeldampf ein anderes Linienspektrum von Serienbau.[4] Vergl. p. 48.

Selen. Im Vakuumrohr geben starke Funken ein Linien-, schwache ein Bandenspektrum. Hauptlinien:

5273—5179—4995—4842—4606 .

Tellur. Linienspektrum durch Funken zwischen Tellurelektroden. Hauptlinien:

6434—5972—5755—5708—5466 .

Phosphor. Wenn im Vakuumrohr Phosphordämpfe entwickelt werden, so erhält man das Linienspektrum des Phosphors, ebenso wenn der Funken durch eine Atmosphäre von Phosphor in Wasserstoff schlägt. Hauptlinien:

6049—6039—6029—4606—4594—4250—4226—4182—3709 .[5]

Eine Wasserstoffflamme, welche Phosphordämpfe enthält, färbt dieselbe grün und liefert ein Bandenspektrum des Phosphors. Hauptlinien:

5605—5263—5106 .

Arsen. Sowohl elementares Arsen, wie Arsentrichlorid, geben im Vakuumrohr und durch den Funken zwischen Arsenelektroden ein Linienspektrum, dessen Hauptwellenlängen sind:

6170—6108—5652—5559—5103—4037—3923 .

---

[1] E. Wiedemann, Wied. Ann. **41**. 299. 1890. — [2] Hantzsch, Z. ph. Ch. **30**. 258; **38**. 705. — [3] Vergl. Eder u. Valenta, Beiträge usw. Wien. 1904. p. 269—332. — [4] Über die Serienspektren von Sauerstoff, Schwefel, Selen vergl. Runge und Paschen, Wied. Ann. **61**. 641. 1897. — Über das ultraviolette Funkenspektrum des Selens siehe Berndt, Ann. d. Phys. (4) **12**. 115. 1903. — [5] Vergl. Hagenbach u. Konen, Atlas d. Emissionsspektren, Jena. 1905. p. 48.

Antimon. Das Linienspektrum im Funken zwischen Antimonelektroden zeigt die Linien:

6130—6079—6005—4352—4315 .

Vanadin. Das Linienspektrum erhält man im Funken zwischen Kohlespitzen, die mit Vanadinsalzen getränkt sind, oder im Kohlebogen, der mit Vanadinsalzen gespeist ist. Beim Übergang vom Funken- zum Bogenspektrum treten sehr große Unterschiede in der Intensität der Linien auf. Hauptlinien:

6090—6040—5699—4408—4735—4090 .[1]

Niob. Im Funken zwischen Kohlespitzen mit Niobsäure sind die folgenden violetten und ultravioletten Linien die stärksten:

4059—3819—3510 .

Im weniger brechbaren Teil des Spektrums fehlt es bisher an Messungen (HAGENBACH und KONEN).

Bor. Im Kohlebogen und im Funken zwischen Kohlespitzen mit Borsäure bemerkt man eine Reihe diffuser Maxima im Grün (bei λ 500). Drei starke Linien liegen im Ultraviolett bei:

3451—2498—2497 .

Die beiden letzten kommen in fast allen Bogenspektren mit Kohleelektroden als Verunreinigung vor (HAGENBACH und KONEN). Borsäure färbt die nicht leuchtende Gasflamme grün und gibt ein Bandenspektrum mit den folgenden Maximis:

6397—6208—6030—5797—5478—5439—5172—4920—4709—4529 .[2]

Silicium.[3] Wenn Funken zwischen Siliciumelektroden überschlagen, erhält man ein Linienspektrum mit den Wellenlängen:

635—597—506—504 .

Dazu kommt eine sehr große Zahl ultravioletter Linien.[4] Wasserstoffflammen, welche mit den Dämpfen vom Siliciumchlorid gespeist werden, geben ein Bandenspektrum, dessen wichtigste Banden bei:

567—545—522—501—488

liegen.

Titan. Dieses Element besitzt ein überaus linienreiches Spektrum. Die wichtigsten Linien haben die Wellenlängen:

6257—5978—5965—5952—5899—5865—5676—5663—5643—5513—
5512—5337—5297—5283—5223—5210—5192—5129—5120—5064—
5036—5013—5007—5000—4990—4981—4885—4804—4759—4757—
4657—4556—4549—4535—4528—4526—4513—4458—4450—4427—
4393—4338—4299—4171—4163 .

Zirkonium.[5] Funkenspektrum und Bogenspektrum (Zirkonoxyd auf Kohleelektroden) unterscheiden sich sehr durch die Intensität der Linien. Hauptlinien:

6141—6134—6128—5386—5351—5192—4688—4149—3837

(HAGENBACH und KONEN).

---

[1] Vergl. HAGENBACH u. KONEN, Atlas. p. 37. — ROWLAND u. HARRISON, Astrophys. Journ. **7.** 273, 373. 1898. — HASSELBERG, ebenda. **10.** 343. 1899; **11.** 67. 1900. — [2] EDER und VALENTA, Beiträge. Wien. 1904. p. 97. — [3] Über das Spektrum des Siliciums vergl. G. EBERHARD, Zeitschr. wiss. Photogr. **1.** 346. 1903. — [4] EDER und VALENTA, l. c. p. 78, 267. — [5] Vergl. ROWLAND u. HARRISON, Astrophys. Journ. **7.** 273, 373. 1898.

3. Metalle.

Alkalien. Die Salze der Alkalien geben in der Bunsenflamme die Sprektren der betreffenden Metalle. Bei der verhältnismäßig niederen Temperatur der Flamme erscheinen in ihr nur die Hauptlinien. Gerade dieser Umstand macht die spektroskopische Erkennung der Alkalien besonders leicht. Das Flammenspektrum des Natriums besteht ans der gelben Doppellinie 5895 (D_1) und 5889 (D_2), welche bei schwacher Dispersion als eine einzige Linie gesehen wird. Die Linien der Flammenspektren der übrigen Alkalien sind:

K: 7698—4044 ; Rb: 7591—7800—6297—4216—4202 ;
Cs: 6219—4597—4560 ; Li: 6706—6102 .

Kaliumsalze färben die Flamme blauviolett, Rubidium- und Cäsiumsalze rotviolett, Lithiumsalze rot. — Die Hauptlinien im Bogen- und Funkenspektrum der Alkalimetalle sind:

Li	Na	K	Rb	Cs
6708	6160 }	7698 }	7950 }	6723
6103	6154 }	7666 }	7806 }	6219
4972	5895 } $D_1 D_2$	6946	6296	6007
4602	5889 }	5831	4216	4597
4273	5687 }	5802	4202	4560
4132	5681 }	5783		
3986	5155 }	5355		
3915	5153 }	5336		
3838	4983 }	4044		
3795	4982 }	3447		
3233	4667 }	3217		
	4664 }			
	4496 }			
	4494 }			
	4423 }			
	4419 }			
	3303			

Im Infrarot hat Cäsium ein Linienpaar 9212 und 9172, welches in Homologie steht mit den Paaren Rb 7950 und 7806, K 7698 und 7666, Na 5895 und 5889.[1]

Natriumdampf, der mit weißem Lichte beleuchtet wird, leuchtet in grünem Fluoreszenzlicht, bestehend aus einem Band in Rot und einem deutlich kannellierten grünen Band. An eben diesen Stellen zeigt das Absorptionsspektrum des Natriums dunkle Streifen. Dagegen kommt die *D*-Linie, an deren Stelle die stärkste Absorption herrscht, im Fluoreszenzlicht nicht vor.[2] — Nach LENARD[3] werden im natriumhaltigen Lichtbogen die Linien der Haupt- und der Nebenserien des Natriums an verschiedenen Stellen emittiert, nämlich die beiden Nebenserien nur im Inneren, die Hauptserie dagegen auch am Rande des Bogens. Die zweite Nebenserie emittiert nur ein kleiner Teil des Bogens, vermutlich der heißeste. Zur Feststellung dieser nach Flammenbezirken getrennten Emission der verschiedenen Serien diente eine der LOCKYERschen Methode der langen und kurzen Linien nachgebildete Methode. — Ähnliches erkennt man auch an den Flammenspektren der Alkalien, wenn die Salze der letzteren in die Bunsenflamme ein-

[1] Die ultravioletten Linien der Alkalien siehe EDER u. VALENTA, Beitr. z. Photochem. u. Spektroskopie. Wien. 1904. p. 90. — [2] WOOD u. MOORE, Phil. Mag. (6) **6**. 362. 1903. — [3] Ann. der Phys. (4) **11**. 636. 1903).

geblasen werden, das Bild der Flamme verkleinert auf den Spalt des Spektroskops projiziert und die Spektren photographiert werden. Man bemerkt dann z. B. beim Kalium, daß das Spektrum entsprechend den Flammenzonen in drei parallele Streifen geteilt ist. In dem unteren Gebiete, das dem grünen inneren Flammenkegel entspricht, findet man neben den Banden des SWAN-Spektrums alle Linien des Metalls. An der oberen Grenze des mittleren Streifens hören die Linien auf, welche den beiden Nebenserien des Kaliums angehören. Der dritte Streifen, welcher der Spitze der Flamme entspricht, enthält nur die sehr starken Linien der Hauptserie. Beim Lithium sieht man im inneren Flammenkegel die Linien der ersten, beim Natrium daselbst die der zweiten Nebenserie, während die Linien der Hauptserie in der ganzen Flamme vorkommen.[1]

Alkalische Erden. Die Salze der alkalischen Erden geben in der Flamme vorwiegend Verbindungsspektren. Die Calciumsalze färben die Flamme orangerot und sind zu erkennen an einer Bande im Orange, 6206, und einer im Gelbgrün, 5543 bis 5517, welche beide dem Oxyd angehören und die auch beim Verdampfen des Chlorids auftreten, nachdem es sich in Oxyd verwandelt hat. Strontiumsalze färben die Flamme purpurrot und sind spektroskopisch leicht zu erkennen an einer dem Metall angehörenden blauen Linie, 4608 (Sr δ). Das Spektrum des Chlorids enthält daneben Banden bei 6670—6585—6055. Man verwandelt die Substanz erforderlichenfalls in das Chlorid durch Betupfen derselben mit Salzsäure am Platindraht. Baryumsalze färben die Flamme grün. Das Chlorid zeichnet sich durch drei oxydische Banden im Grün aus, 5346—5215—5089, außerdem durch die ebenfalls oxydische Bande 6044 und die starke Linie 5535, welche dem Metall angehört.

Über ultraviolette Linien im Flammenspektrum der Erdalkalien vergl. EDER und VALENTA, Beitr. zur Photochem. u. Spektralanalyse, Wien 1904, p. 92.[2]

Die Hauptlinien im Bogen- und Funkenspektrum der Erdalkalimetalle sind:

Ca	Sr	Ba
6462	6406	6497
6438	5480	6141
6121	5238	5853
5588	4608	5534
4454	4305	4933
4434	4215	4553
4424	4032	
4302		
4226 (g)		
3968 (H)		
3933 (K)		

Die Emission der alkalischen Erden findet in der Feuerwerkerei Verwendung zur Erzeugung des bengalischen Lichtes und in der Beleuchtungstechnik zur Erzeugung farbiger Lichtbögen („Bremer Licht", „Effektbogenlampen").[3] Zur Herstellung derselben werden die Elektrodenkohlen mit Baryum- und Strontiumoxyd, Fluorcalcium, Natriumsilikat usw. versetzt. Das Spektrum solcher Lichtbögen läßt auf kontinuierlichem Grunde die Spektrallinien der betreffenden Metalle als sehr helle Linien erkennen. Hieraus muß man entweder schließen, daß die Temperatur des vom leuchtenden Dampf erfüllten Bogens entsprechend der hohen Stromstärke der betreffenden Bogenlampe höher als die des positiven Kraters ist (vergl. p. [illegible]), oder daß die Dämpfe wegen Lumineszenz stärker leuchten als Kohle (bezw. als der schwarze Körper).

[1] DE WATTEVILLE, Compt. Rend. [illegible] — [2] Vergl. EDER u. VALENTA, Beiträge usw. Wien. [illegible] Über die ultraroten Linien der Erdalkalien siehe LEHMANN, DRUDES Ann. [illegible] [3] E. RASCH, Journ. f. Gasbel. 1901. p. 348.

Radium.[1] Das Funkenspektrum des Radiums besteht aus den Linien:

4826—4683—4533—4436—4340—3814—3649 .

In der Bunsenflamme kommt als Hauptlinie λ 4826,12 vor. Diese Linie zeigt im magnetischen Feld dieselbe Zerlegung wie die violette Calciumlinie 4226,91, die blaue Strontiumlinie 4607,52 und die grüne Baryumlinie 5535,69. Über die Homologie der anderen Radiumlinien mit Ca, Sr, Ba siehe p. 46.

Magnesium. Das Linienspektrum wird erhalten, wenn Magnesium an der Luft verbrennt, im Bogen und im Funken zwischen Metallelektroden oder nach einer Magnesiumsalzlösung. Die stärksten Linien sind die drei grünen Linien

5183—5172—5167

(b_1, b_2, b_4 im Sonnenspektrum). Eine blaue Linie 4481 schien ursprünglich für das Funkenspektrum charakteristisch zu sein, wurde aber dann im Bogen zwischen Stäben aus Magnesium ebenfalls erhalten (LIVEING und DEWAR). Neuerdings stellte sich heraus, daß die fragliche Linie im Bogenspektrum namentlich kräftig wird, wenn der Bogen in einer Wasserstoffatmosphäre brennt.[2] Hierdurch wurde der von SCHEINER unternommene Versuch hinfällig, aus dem Auftreten der Linie 4481 in Sternspektren Schlüsse auf die Temperatur der Sterne zu ziehen.

Das Linienspektrum des Magnesiums hat zahlreiche Linien im Ultraviolett, in denen sich Trillinge von demselben Bau wie diejenigen im Grün (b_1, b_2, b_4 des Sonnenspektrums) mehrfach wiederholen. — Magnesiumsalze können in neutraler Lösung spektroskopisch erkannt werden auf Zusatz alkoholischer Alkannatinktur.[3] Die reine Alkannatinktur, der alkoholische Extrakt der Alkannawurzel, ist eine rote Lösung, mit drei stärkeren und einem schwächeren Absorptionsstreifen, deren Dunkelheitsmaxima liegen bei:

564—545—524—489 .

Setzt man zu der Tinktur etwas Magnesiumchloridlösung und einen Tropfen Ammoniak, so wird die Lösung allmählich blauviolett, fluoresziert rot und gibt ein Spektrum mit drei Streifen bei:

606—5—61521 .

Erden. Die Erden und ihre Salze geben in der Gasflamme keine diskontinuierlichen Spektren, weil ihre Oxyde daselbst nicht verdampfen.

Beryllium. Im sichtbaren Teil des Spektrums liegt eine Linie bei 4573. Außerdem im Ultraviolett:

3321—3131—2651 .

Aluminium. Man erhält bei langem Funken zwischen Elektroden aus diesem Metall ein Linienspektrum[4] mit den Linien:

5723—5695—5057—4662 .

Kurze Funken erzeugen ein aus vier grünen Banden bestehendes Spektrum:

545—540, 520—508, 501—490, 476—465 ,

das vermutlich dem Aluminiumoxyd zugehört. Die Salze des Aluminiums sind farblos, doch können sie spektroskopisch erkannt werden an zwei Absorptionsbanden rechts und links von der E-Linie, welche in neutraler oder essigsaurer Lösung

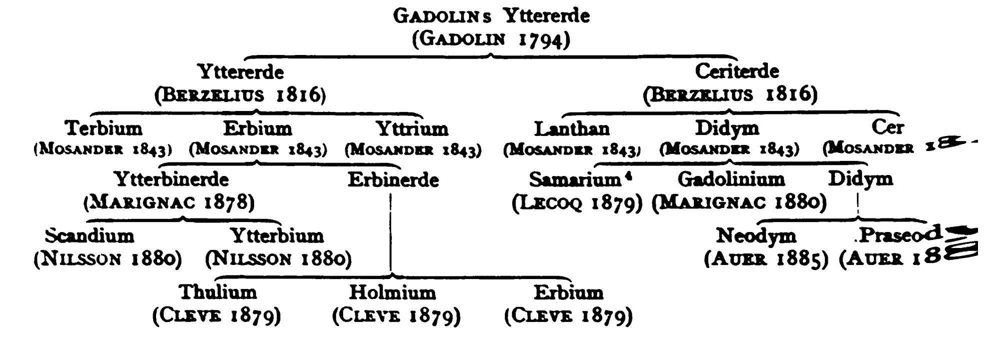
[1] DEMARÇAY, Compt. Rend. **129**. 717. — RUNGE, Ann. d. Phsy. Neue Folge. **2**. 742. — GIESEL, Ber. **35**. 3608. 1902. — RUNGE u. PRECHT, Sitz. Ber. Akad. Wiss. Berlin. 1904. p. 417; DRUDES Ann. **14**. 418. 1904. — [2] HARTMANN und EBERHARDT, Sitz. Ber. der Berl. Akad. 1903. p. 40. — [3] Vergl. FORMANEK, Qualitat. Spektralanalyse. Berlin. 1900. p. 87. — [4] KAYSER und RUNGE, WIED. Ann. **48**. 126. 1893.

auftreten, wenn die Lösung mit Purpurintinktur versetzt wird.[1] An Stelle der Purpurintinktur empfiehlt FORMANEK[2] Alkannatinktur zum Nachweis von Aluminiumchlorid. Auf Zusatz von diesem Salz zur Alkannatinktur entwickeln sich allmählich Absorptionsstreifen mit Dunkelheitsmaxima bei:

591—546—508 .

Alaunlösung ist durch ihr Absorptionsvermögen für ultrarote Strahlen ausgezeichnet. Tonerde leuchtet unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen mit farbigem Licht, insbesondere ist für den Rubin eine rote Emissionslinie, 6895, charakteristisch.

Die seltenen Erden. Unter allen Elementen hat das spektroskopische Verhalten dieser Gruppe analytisch die größte Bedeutung, da die chemischen Operationen bei der Darstellung der reinen Verbindungen hier der beständigen Kontrolle durch die Spektralanalyse bedürfen. Es seien hier als seltene Erden die Oxyde der folgenden Elemente zusammengefaßt: Scandium, Yttrium, Ytterbium, Gadolinium, Cer, Lanthan, Neodym, Praseodym, Samarium, Europium, Erbium, Holmium, Terbium. Scandium ist seit seiner Entdeckung durch NILSSON (1880) nicht mehr dargestellt worden. Um einen raschen Überblick über die seltenen Erden zu verschaffen, diene die folgende Stammtafel ihrer geschichtlichen Entdeckung:[3]



Die Trennung von Thulium und Holmium scheint noch unvollkommen. Zwischen Samarium und Gadolinium schiebt sich das neuerdings von URBAIN (1904) isolierte Europium[5] ein.

Die seltenen Erden geben im Funken und Bogen linienreiche Spektren, die zur Beurteilung ihrer Reinheit dienen können.[6] Eine ungeheure Anzahl von Linien emittiert Cer. Die folgende Tabelle, p. 107, enthält einige der wichtigeren Linien nach dem Atlas von HAGENBACH und KONEN.

Noch wichtiger sind die Absorptionsspektren der Salze der farbigen seltenen Erden: Neodym, Praseodym, Samarium, Erbium, Holmium (Thulium) und Terbium.[7] Dieselben bestehen aus zahlreichen schmalen, meist scharf be-

[1] H. W. VOGEL, Prakt. Spektralanalyse irdischer Stoffe. 1877. p. 226. und Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1870. 1641. — [2] Qualitat. Spektralanalyse. Berlin. 1900. p. 95. — [3] Nach TH. POSTIUS, Dissertat. München. 1902. — [4] Das Samarium nannte DE LA FONTAINE: Decipium; MARIGNAC: Y_β. — [5] Über das Funkenspektrum siehe EBERHARDT, Zeitschr. f. anorg. Chem. **45.** 374. — [6] Ältere Messungen bei THALÉN, Mém. sur la détermination des longueurs d'onde. Upsala. 1868; bei LECOQ, Spectres lumineux. Paris. 1874; neuere Messungen bei EXNER und HASCHEK, Wellenlängentabellen der ultravioletten Funken- und Bogenspektren. Wien. 1902 u. 1904. — [7] Terbium scheint noch nicht rein dargestellt zu sein. Nach MARC (Dissert. München. 1902) haben seine Salze wahrscheinlich ein Absorptionsband bei λ 454—449. Nach URBAIN (Compt. Rend. **139.** 736) ist das Oxyd fast schwarz. Vergl. FEIT, Zeitschr. anorg. Chem. **43.** 267.

Bogen- und Funkenlinien der seltenen Erden.

Ytterbium	Yttrium	Erbium (Holmium)	Lanthan	Cerium	Samarium	Gadolinium	Neodym	Praseodym
5556	5663	4873	6250	5274	5551	4342	5192	5220
5477	4883	4675	5792	4539	4884	4064	5131	5110
4576	4855	4420	5302	4527	4816	4050	4463	4429
3694	4644	3906	4921	4460	4435	4037	4447	4334
3290	4423	3896	4900	4138	4425	3646	4061	4226
	4375	3786	4664				4012	4223
	4178	3646	4522					4143
	3789	3499	4430					4141
	3775		4334					4101
	3601		4239					3982
			3995					3965
			3949					3949
			3886					

grenzten Bändern, deren Maxima folgende Wellenlängen haben (nach FORSLING):[1]

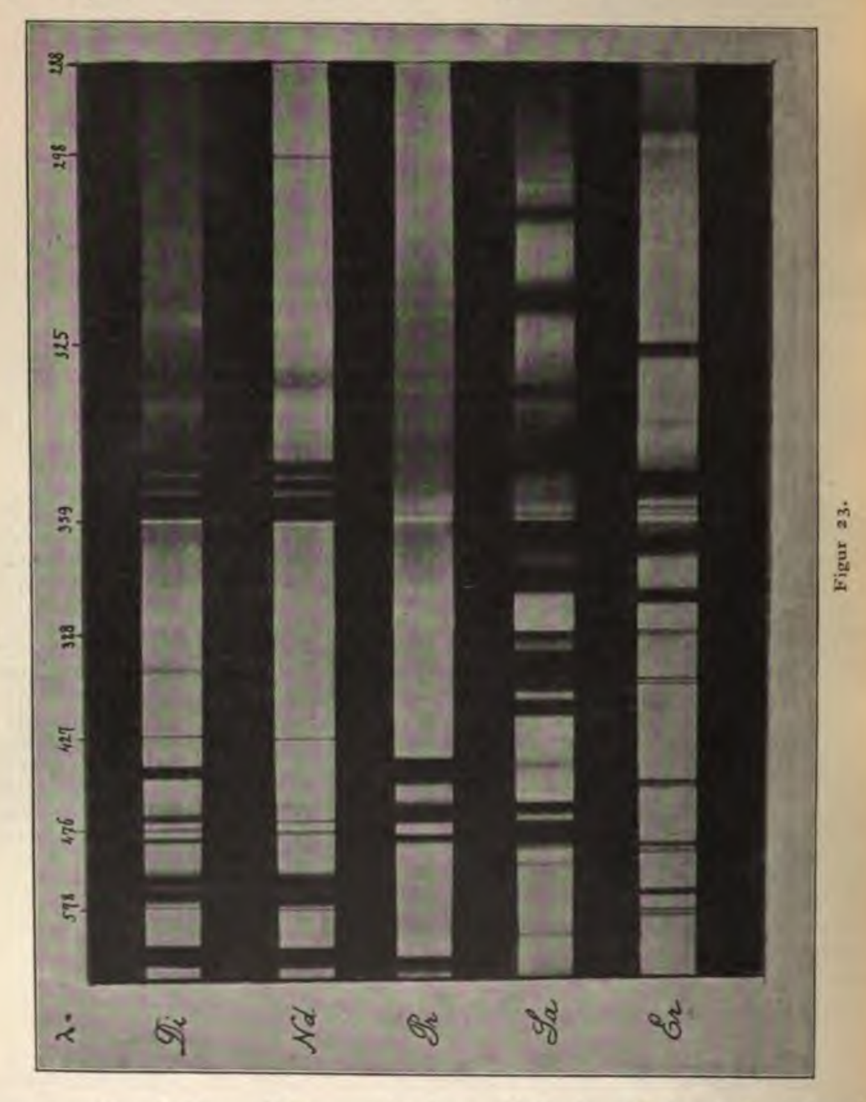
Neodym	Praseodym	Samarium	Erbium	Holmium
6892	5965	5600	6665	6574—6561
6798	5917	5001	6530—6515	6408
6720	5889—5850	4804—4783	6483	5434
6360	4832—4822	4761—4727	5490	5405
6285	4813	4632	5412	5359
6250	4687	4443—4383	5231	5205—5202
6215	4455—4445	4177	5202—5188	4854—4848
5834	4435—4415	4157	4910—4905	4736—4727
5808	3540	4083	4871	4675
5785	3530	4077	4848—4842	4520—4500
5754		4035—4030	4536—4532	4274—4267
5733		4016—4007	4500—4494	4221—4216
5716		3942—3932	4427	4174—4172
5326		3906	4184	4161—4155
5254		3752—3742	4071—4066	3995—3937
5216		3738—3732	4058	3885—3878
5205		3630—3615	4050	3870—3865
5210—5110			3795—3789	3652—3645
5089			3645—3642	3540—3490
4745			3638—3635	
4698—4680			3590—3586	
4595			3561	
4458—4452				
4340—4325				
4273				
3800				
3540—3532				

Nachfolgende Abbildung, Figur 23, p. 108, zeigt die Absorptionsspektren der Salze der farbigen seltenen Erden von Grün bis Ultraviolett nach DROSSBACH.

Die vollständige Literatur über diese Spektren siehe bei KAYSER, Handbuch, Teil III, p. 427 (1905).

[1] Bih. K. Svensk. Vet. Ak. Handl. **18.** 1. Nr. 4. 1892; Nr. 10. 1893; **23.** 1. Nr. 4. 1898; **24.** 1. Nr. 7. 1899; **28.** 2. Nr. 1. 1902. — Über die Beeinflussung der Lage der Absorptionsmaxima durch das Anion vergl. MUTHMANN u. STÜTZEL, Ber. **32.** 2653; WAEGNER, ebenda. **36.** 3055; LIVEING, Cambr. Phil. Trans. **18.** 298. 1899; PURVIS, Cambr. Proc. **12.** 206. 1903; A. LANGLET, Z. phys. Chem. **56.** 624. 1906.

Noch eine dritte Art von Spektren sind bei der spektroskopischen Verfolgung der bei der Darstellung der reinen Erden in Anwendung gelangenden Fraktionieroperationen verwendet worden. Es sind Kathodenlumineszenzspektren, welche Neodym, Praseodym und Erbium entwickeln, wenn ihre Oxyde oder Sulfate in geringer Menge den Oxyden oder Sulfaten von Kalk, Yttria oder Lanthan beigemengt werden. Die Beimengung geschieht am besten durch Fällung aus gemeinschaftlicher Lösung. Die Empfindlichkeit des Nachweises einer



Figur 23.

der genannten farbigen Erden nach dieser Methode ist sehr groß, indem die Spektren noch deutlich sind in Mischungen mit einem Gehalt von $^1/_{1\,000\,000}$ an der farbigen Erde. Jedoch stören sie sich bei gleichzeitiger Anwesenheit in ihrer Emission, worauf bei der Deutung der spektroskopischen Befunde Rücksicht zu nehmen ist.[1] Die Wellenlängen der von den in Kalk gelösten Oxyden emittierten Bändern sind:

[1] Baur u. Marc, Ber. **34.** 2460.

Erbium	Neodym	Praseodym
674—658	619—614	651—644
631—626	609—606	636—632
600—589	577—573	623—613
588—582	570—566	598—591
577—568		565—557
565—556		544
554—539		539
492—479		526
456		514—507
		498, 491, 489, 486, 481

Gruppe des Galliums. Gallium,[1] **Indium** und **Thallium** wurden sämtlich auf spektralanalytischem Wege durch ihre Flammen- bezw. Funkenspektren entdeckt. Gallium besitzt zwei Linien im Violett, 4170 und 4031; Indium färbt die Flamme blaurot und zeigt die Linien 4510 und 4101; Thallium färbt die Flamme grün und wird an der Linie 5348 erkannt.

Gruppe des Zinks. Zink.[2] Der Bogen zwischen Zinkelektroden enthält als wichtigste Linien:

6362—4810—4722—4680 .

Dieselben treten auch im Funken nach Zinkchloridlösung auf.

Kadmium. Im Funken nach Kadmiumchloridlösung erhält man die Hauptlinien:

6438—5085—4799—4677 .

Das Bogenspektrum des Kadmiums dient vielfach als Vergleichsspektrum. Die Hauptlinien des Kadmiums werden neben den D-Linien des Natriums als Normale benutzt[3] (vergl. p. 4).

Quecksilber.[4] Man erhält das Linienspektrum durch Entladungen im Vakuumrohr, in der Aaronsschen Quecksilberlampe, und wenn der Funken nach Quecksilber oder den Lösungen seiner Salze überspringt. Hauptlinien:

6152—5789—5760—5461—4358—4047 .

Wenn man mit Hilfe eines Stufenspektroskops nach Michelson oder eines Interferenzspektroskops nach Lummer,[5] mit deren Hilfe weit bedeutendere Dispersionen erzeugt werden können, wie mit Gittern, die Hauptlinien des Quecksilbers untersucht, so bemerkt man, daß dieselben nicht einheitlich sind, sondern je in eine größere Anzahl besonderer Linien zerlegt werden können, die durch dunkle Zwischenräume getrennt sind. Mit Lummers Interferenzspektroskop, mit dem noch Wellenlängenunterschiede von $^1/_{400000}$ Wellenlänge meßbar sind, läßt sich die gelbe Hg-Linie (λ 579) in 12, die grüne (546) in 21, und die blaue (436) in 4 Komponenten auflösen.

Ein Lichtbogen zwischen Quecksilberelektroden strahlt ein blendendes grünliches Licht aus, welches in der „Quecksilberbogenlampe" von Aarons[6] Be-

[1] Bestimmung der Wellenlängen der Hauptlinien im Spektrum des Galliums vergl. Hartley und Ramage, Astrophys. Journ. **9.** 214. 1899. — [2] Funken- und Bogenspektrum s. Eder u. Valenta, Beiträge. p. 418. — [3] Über die Auflösung einzelner Cd-Linien im Interferometer vergl. Lummer u. Gehrke, Drudes Ann. **10.** 457. 1903. — Janicki, ebenda. **19.** 36. 1906. — [4] Über die Quecksilberspektren vergl. W. B. Huff, Astrophys. Journ. **12.** 103. 1900, Runge u. Paschen, ebenda. **13.** 49. 1901 Eder u. Valenta, Beiträge. p. 135; F. Stark, Drudes Ann. **16.** 490. 1905. — Infrarote Emmission siehe Coblentz u. W. C. Geer, Phys. Rev. **16.** 279. 1903. — [5] Drudes Ann. **10.** 457. 1903. — Vergl. L. Janicki, Drudes Ann. **19.** 36. 1906. — [6] Wied. Ann. **47.** 767. 1892; **58.** 73. 1896.

leuchtungszwecken dienlich gemacht wurde. Diese Lampe besteht in einer evakuierten Glasröhre von geeigneter Form, welche zwei Quecksilbermassen, die zugleich als Elektroden dienen, enthält. Die Anregung der Lampe nach Einschaltung in den Stromkreis erfolgt durch Schütteln oder selbsttätig durch ein kleines Induktorium.[1] Die Emission dieser Lampe, deren Licht aus den scharf begrenzten Linien des Quecksilberdampfes besteht, ist vermutlich weit höher als der Temperatur des Dampfes entspricht, so daß diese Lichtquelle vornehmlich eine „Lumineszenzlampe" darstellt. Quecksilberlampen mit Quarzglas oder ultraviolettdurchlässigem Glas (Uviollampe) dienen als Quelle ultravioletten Lichtes, da das Quecksilberspektrum reich an starken ultravioletten Strahlen ist und dasselbe in der Vakuumröhre bequem unterhalten werden kann. Ultraviolette Linien liegen bei:

3985—3790—3663—3654—3650—3562—3535—3342—3133—3126
—3025—2982—2893—2848 .

Das Linienspektrum des Quecksilbers ist ein nie fehlender Bestandteil der Spektren verdünnter Gase, wenn dieselben mit der Quecksilberluftpumpe evakuiert werden. Auch Metalle, welche im Vakuum destilliert worden sind, zeigen häufig Spuren vom Quecksilberspektrum.

Außer dem Linienspektrum gibt es ein Bandenspektrum des Quecksilbers, welches entsteht, wenn man den Induktionsfunken ohne Flasche durch destillierenden Quecksilberdampf sendet.[2] Die Kanten der Banden liegen gegen Rot. Die stärksten sind:

4517—4396—4219—4017 .

Der Umstand, das ein einatomiges, elementares Gas, wie das Quecksilber, ein Bandenspektrum aussenden kann, zeigt, daß die Emmission eines Linienspektrums zwar die hinreichende, aber nicht die notwendige Bedingung der elementaren Natur eines Gases ist.

Kupfer, Silber, Gold.[3] Die Linienspektren erhält man durch Funken zwischen Elektroden aus den Metallen. Neben einigen Banden, die den Salzen angehören, sieht man die charakteristischen Metallinien auch in Funken nach den Salzlösungen. Die Hauptlinien sind:

Cu: 5782—5700—5218—5153—5106 .
Ag: 5465—5209 .
Au: 5838—5727—5656—5230—5065—4793 .

In der Bunsenflamme erscheint das aus einer Anzahl grüner Banden bestehende Spektrum des Kupferchlorids, wenn die Flamme mit diesem Salz und gleichzeitig mit Salzsäure gespeist wird.

Gruppe des Bleis. Zinn. Das Linienspektrum entsteht im Funken zwischen Metallelektroden, auch durch Verdampfen des Metalles in Knallgasgebläse. Hauptlinien:

6447—5798—5587—5564—4523 .

In der Bunsenflamme sieht man das Bandenspektrum des Oxydes.

Germanium. Im Funken nach Germaniumsalzen treten die Linien 4680 und 4226 auf.

---

[1] HEWITT, Journ. f. Gasbel. 1901. 495; 1902. 43, 339. — [2] Vergl. EDER u. VALENTA, Beiträge usw. Wien. 1904. p. 151. — [3] Vergl. EDER u. VALENTA, Beiträge zur Photochem. u. Spektralanalyse. Wien. 1904. p. 161.

Blei. Zur Vermeidung der Oxydbanden beobachtet man das Linienspektrum des Bleies zwischen Bleielektroden in der Wasserstoffatmosphäre. Hauptlinien (nach LECOQ):

5607—5202—5006—4056 .

Die Bleisalze geben in der Flamme das Bandenspektrum des Oxydes.

Wismuth. In Funken nach der Lösung eines Salzes erscheinen als Hauptlinien des Wismuths:

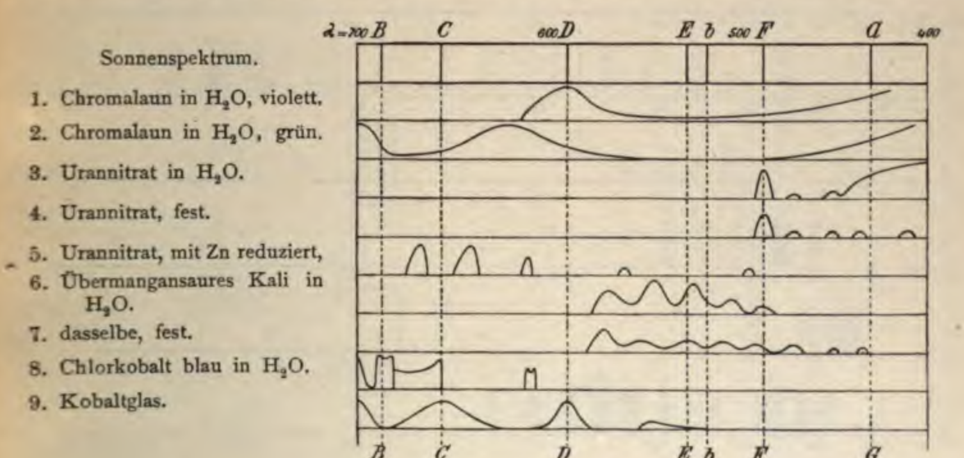
5209—4724—4122 .

In der Flamme geben die Salze desselben das Bandenspektrum des Oxydes.

Gruppe des Chroms. Chrom. Die Hauptlinien im Funken zwischen Metallelektroden sind:

5209—5206—5204—4289—4275—4254 .

Die violetten Chromisalzlösungen haben eine Absorptionsbande bei D (Farbe des Chromiions). Dieselbe zeigt sich bei den grünen Chromilösungen nach rot



Figur 24.

verschoben, vergl. Nr. 1 und 2 der Figur 24. Die Chromate absorbieren den blauen Teil des Spektrums.

Molybdän. Hauptlinien im Funken:

6029—5888—5571—5532—5507 (THALEN).

Wolfram. Hauptlinien im Funken:

5513—5223—5053—4842 (THALEN).

Uran. Neben Cer, Titan und Eisen das linienreichste Element. Hauptlinien:

5527—5494—5482—5478—4473—4362—4341 (THALEN).

Uranylsalze zeigen gelöst einen Absorptionsstreifen bei *F* und kontinuierliche Absorption von *G* an, während Uranglas und krystallisiertes Uranylnitrat statt dessen vier Absorptionsstreifen aufweisen (vergl. Nr. 3 und Nr. 4 der Figur 24),

Lösungen der Uranosalze besitzen drei Absorptionsstreifen im Rot und Orange (vergl. Nr. 5 der Figur 24). Uranylsalze und Uranglas fluoreszieren gelb bei Beleuchtung mit grünem Licht.

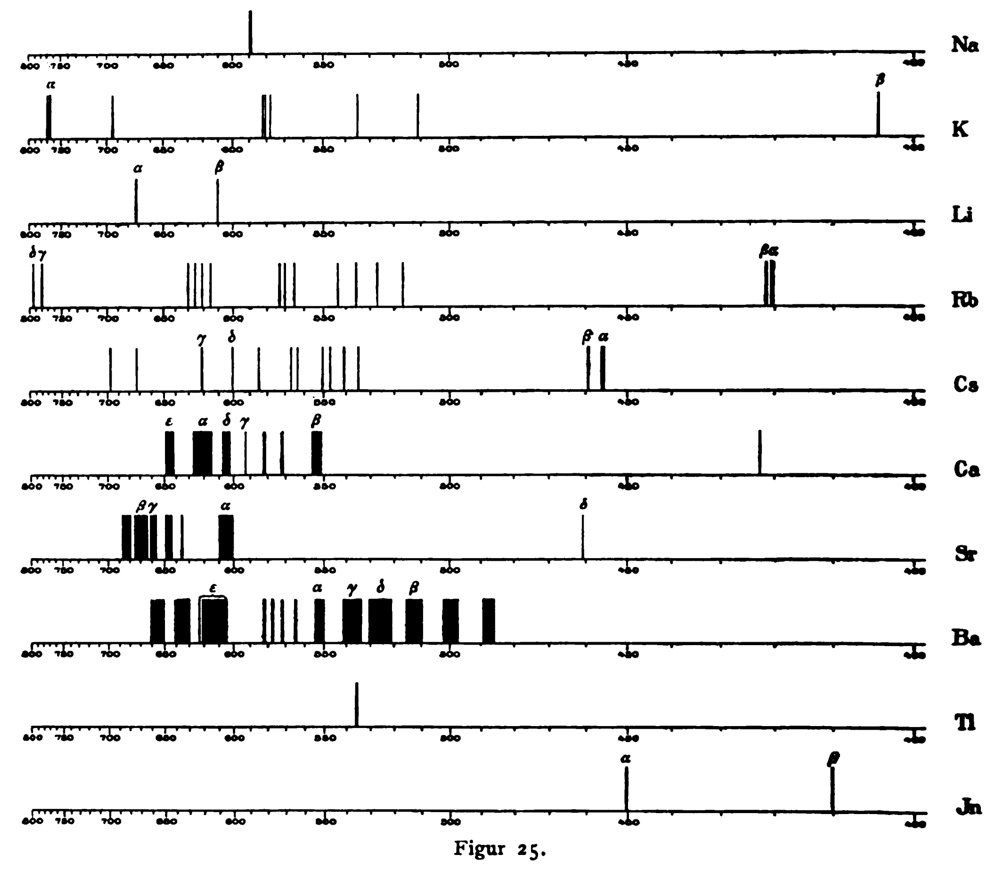
Thor. Hauptlinien:

5539—4921—4865—4391—4381—4019 .

Mangan. Das Linienspektrum erhält man durch Funken zwischen Manganelektroden oder nach der Lösung des Chlorürs. Hauptlinien:

6018—5341—4825—4784—4766—4035 .

Das Permanganation ist durch fünf Absorptionsstreifen zwischen *D* und *F*



Figur 25.

Flammenspektren der Metalle.

ausgezeichnet (Nr. 6 Figur 24). Manganchlorür gibt in der Bunsenflamme das Oxydspektrum, das aus den folgenden Banden besteht:

5580—5550—5400—5391—5359—5240—5212—5192—5157—5052
—5018—4984 .

Dasselbe Spektrum tritt in der Flamme der Bessemerbirne auf, wenn das Ende der Entkohlung des Gußeisens erreicht ist. Es dient daher bei der Stahlbereitung als Kriterium dafür, wenn das Einblasen von Luft in die Birne abzustellen ist.

Gruppe des Eisens. Eisen.[1] Das Linienspektrum des Eisens ist das linienreichste unter allen Elementen (über 2000 Linien). Man erhält es, indem man den Funken zwischen Eisenelektroden überspringen, oder den Lichtbogen zwischen solchen brennen läßt. Eine Anzahl Linien erscheinen auch, wenn der Funke nach Eisensalzlösungen überspringt. Zu den wichtigsten Linien gehören:

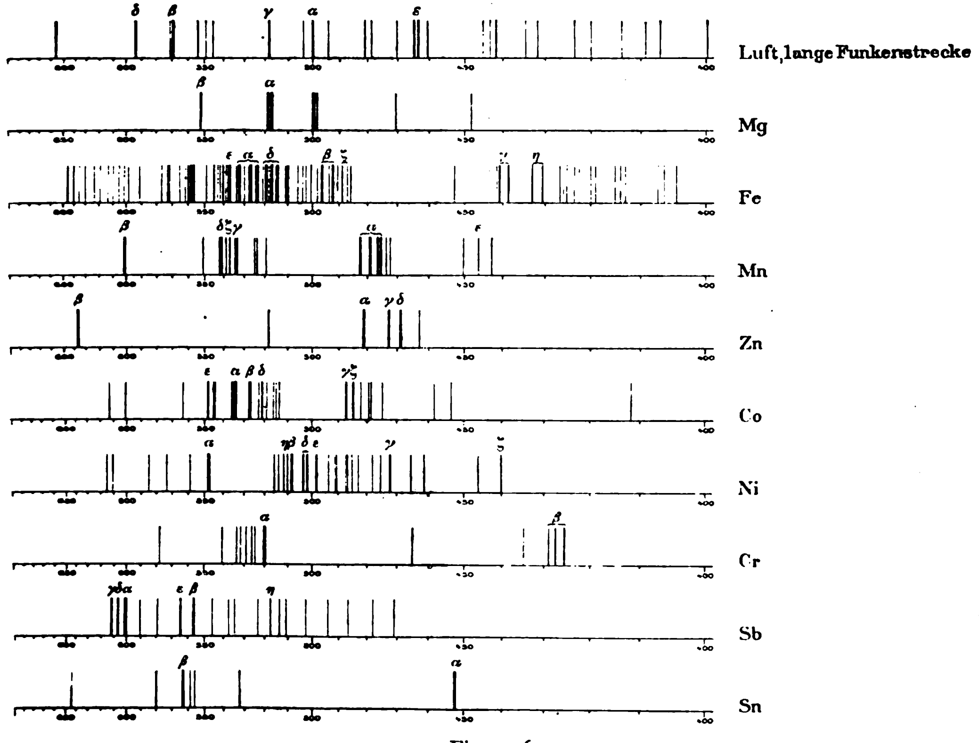
6192—6137—6066—5863—5616—5587—5270 (E)—5267—5230—5193—5169 (b_3)—4405—4384—4272—4072—4064—4046—4005 .

Ferroion ist farblos; Ferriion absorbiert das blaue Ende des Spektrums.

Kobalt. Hauptlinien des Linienspektrums:

5483—5370—5343—5267—4868—4840—4531 .

Die roten Kobaltsalzlösungen haben keine charakteristische Absorption, dagegen zeigen die blauen zwei Absorptionsstreifen im Rot von 622 bis 610 und



Figur 26.
Funkenspektra der Metalle I.

von 650 bis 690 (von C bis B). Kobaltglas hat Maxima der Absorption bei C und D und Minima bei B und im blauen Ende des Spektrums (vergl. Nr. 8 und 9 der Figur 24).

Nickel. Hauptlinien des Linienspektrums:

5081—5036—5017—4984—4715—4401 .

Nickelsalzlösungen absorbieren das rote und blaue Ende des Spektrums.[2]

---

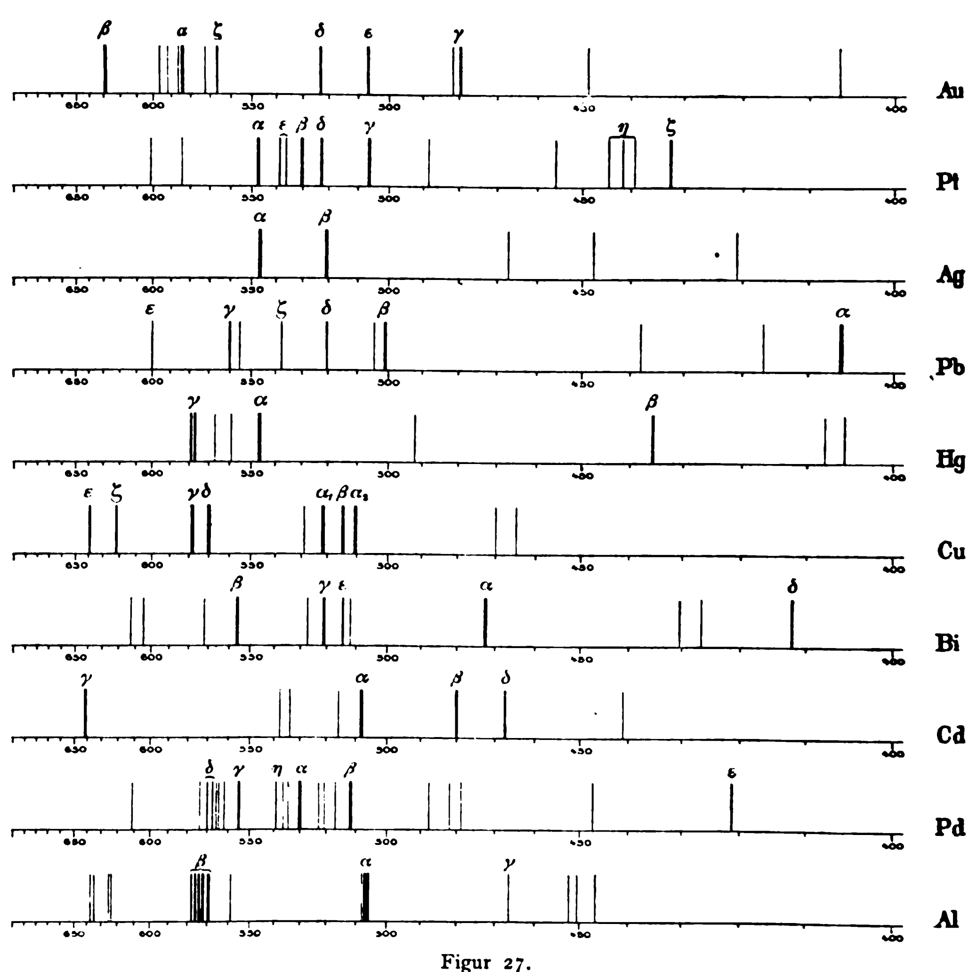
[1] Normallinien im Bogenspektrum des Eisens, siehe H. KAYSER, Astrophys. Journ. **12.** 329. 1900. — [2] Absorptionsspektren von Kupfer und Nickelsalzen vergl. E. MÜLLER, Ann. d. Phys. (4) **12.** 767. 1903.

Gruppe des Platins.[3] Man erzeugt die Spektren durch Verdampfen der Metalle im Kohlebogen oder durch sehr starke Funken zwischen Metallelektroden. Osmium verwendet man in Legierung mit Iridium. Die stärkste Linie des Osmiums liegt bei 4422 (THALÉN). — Die Hauptlinien des Platins sind:

5476—5390—5302—5228—5059 ;

diejenigen des Palladiums:

5656—5670—5547—5395—5296—5165—5118—4213 .



Figur 27.
Funkenspektra der Metalle II.

Linien des Iridiums:

5450—5365—4938 ;

des Rhodiums:

5984—5600—5257—5255—5237—4375 ;

des Rutheniums:

5636—5560—5511—5456—5401

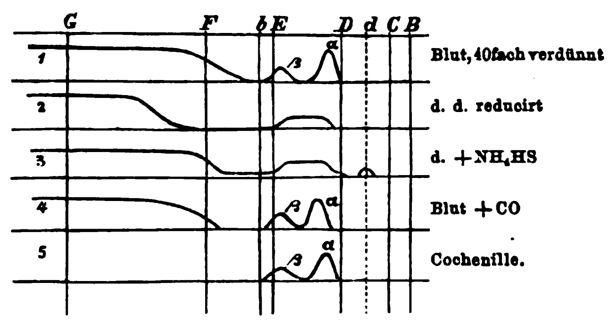
(vergl. HAGENBACH und KONEN, Atlas).

[1] Vergl. H. KAYSER, Über die Bogenspektra der Elemente der Platingruppe, Astrophys. Journ. 7. 93, 173. 1898.

Die Tafeln, Figuren 25—27, p. 112—114, geben einen Überblick über die stärksten Linien der Spektra der Metalle für den sichtbaren Teil des Spektrums bei mäßiger Dispersion. Figur 25 enthält Flammen-, Figur 26 und 27 Funkenspektra. Die Abbildungen sind dem Werke von J. Formanek, Qualitat. Spektralanalyse anorganischer Körper, Berlin 1900, entnommen.

Absorptionsspektra organischer Farbstoffe.

Die Form und Lage des Maximums der Absorptionsstreifen der Farbstoffe kann nützliche Dienste für die Systematik und für die Erkenntnis der chemischen Natur derselben leisten; z. B. bei Arbeiten über Blatt-, Blut- und Gallenfarbstoffe. Sie wird auch mit Vorteil zur Identifizierung der Farbstoffe herangezogen, z. B. bei Weinverfälschung, zur Ermittelung der Natur von Zeugfärbungen usw. Die Absorptionskurven sind ferner von Wert zur Beurteilung der Verwertbarkeit von Farbstoffen zu Lichtfiltern, zur Sensibilisierung in der Photographie u. a. m. Forensisch wichtig ist das Spektrum des mit Kohlenoxyd vergifteten Blutes. Der Farbstoff des Blutes, das Oxyhämoglobin, wird (bei etwa 40-facher Verdünnung des Blutes) leicht an zwei Absorptionsstreifen zwischen D und E erkannt (vergl. Figur 28). Durch gelinde Reduktionsmittel, wie Schwefelammonium oder ammoniakalisches Ferrotartrat, geht das Oxyhämoglobin in Hämoglobin über, wobei andere Absorptionsstreifen auftreten. Wenn aber Oxyhämoglobin mit Kohlenoxyd vergiftet ist, was an und für sich die Absorption des Oxyhämoglobins nahezu unverändert läßt, so bleibt die Reduktion auf Zusatz von Schwefelammonium aus.



Figur 28.

Wegen des gesamten, weitschichtigen Materiales über die Absorption der Farbstoffe muß auf den dritten und den in Vorbereitung befindlichen vierten Band von H. Kaysers Handbuch der Spektroskopie verwiesen werden; außerdem für die Absorption der technisch gebrauchten Farbstoffe auf das Werk von J. Formanek: „Spektralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe“ (Berlin, Springer, 1900), welches qualitative Angaben über die Spektra von über 500 organischen Farbstoffen in wässeriger, äthyl- und amylalkoholischer Lösung enthält. Ins Einzelne gehende Erläuterungen zu der spektroskopischen Untersuchung von Farbstoffgemischen, sei es, daß dieselben in Substanz vorliegen oder als Ausfärbungen auf Zeugen, gab derselbe Autor in vielen Abhandlungen der Zeitschrift für Farben- und Textilchemie, Bd. 1 und 2 (1902 und 1903). Über die Absorption photographisch wichtiger Farbstoffe vergl. Eder, Handbuch der Photographie, Teil III. Kap. 13. p. 154—186. 1893; über die des Chlorophylls und seiner Derivate siehe Marchlewsky, Chemie des Chlorophylls (Hamburg, Voß, 1895).

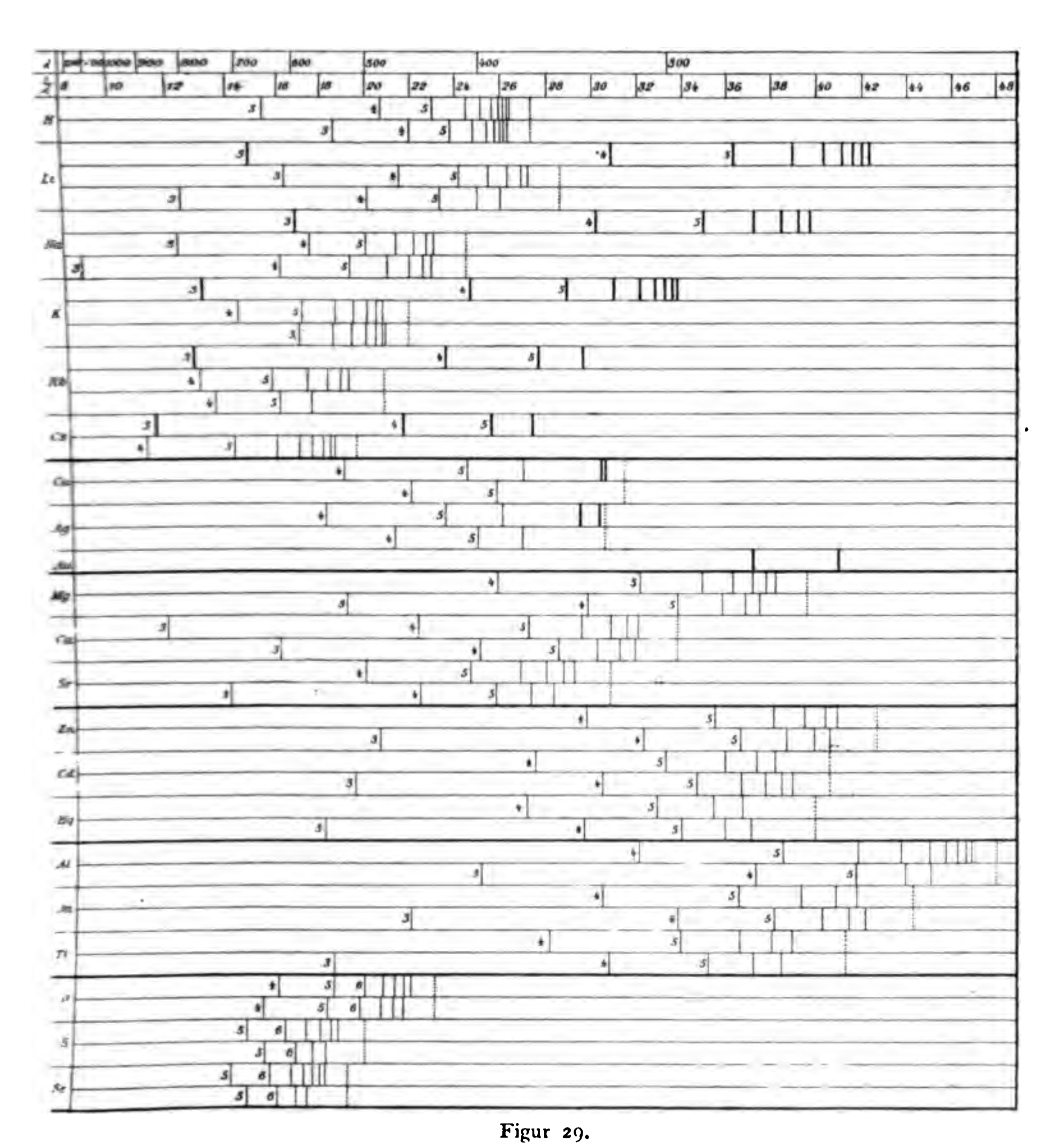
Diagramme des Absorptionsspektren einer Anzahl wichtiger Farbstoffe nach H. W. Vogel sind in Figur 11, p. 60, wiedergegeben. Es stellt daselbst dar: Nr. 1 Fuchsin in verdünnter alkoholischer Lösung; Nr. 2 dasselbe in verdünnter wässeriger Lösung; Nr. 3 Fuchsin fest; Nr. 4 Cyanin in Alkohol; Nr. 5 dasselbe in Wasser; Nr. 6 Methylviolett in zwei Verdünnungen (a und b); Nr. 7 Malachitgrün in zwei Verdünnungen (a und b); Nr. 8 Chinolinrot in Alkohol

(zwei Absorptionsstreifen α und β); Nr. 9 Tetrabromfluoresceinkalium in Alkohol (die punktierte Kurve bezieht sich auf mäßige Verdünnung; bei hoher Verdünnung treten zwei Streifen α und β hervor); Nr. 10 Tetrajodfluorescein in Alkohol; Nr. 11 Alizarin in Alkohol, alkalisch; Nr. 12 Cochenille in Wasser; Nr. 13 Weinbeerenfarbstoff, frisch in Spiritus; Nr. 14 Heidelbeerenfarbstoff, frisch in Spiritus; Nr. 15 Chlorophyll, frisch in Alkohol; Nr. 16 dasselbe, alt (enthält Chlorophyllan); Nr. 17 Olivenöl; Nr. 18 Oleum hyosciami (enthält Chlorophyllan).

Es mag noch darauf hingewiesen werden, daß in wissenschaftlicher Hinsicht unsere Kenntnis von den Absorptionskurven noch auf tiefer Stufe steht, indem die Angaben der Wellenlängen meist nur approximativ sind und nur für nicht näher gekennzeichnete Konzentration gelten oder in kleinen, aus freier Hand gezeichneten Skizzen bestehen. Es wäre dringend erforderlich, die Absorptionskurven der Farbstoffe photographisch festzulegen, wie dies von HARTLEY und seiner Schule (vergl. p. 60) für eine große Anzahl ultraviolett absorbierender Stoffe ausgeführt wurde.

Einen Fortschritt in dieser Richtung bahnte P. KRÜSS[1] an, indem er auf orthochromatischer Platte die Absorption einer großen Zahl von Azo- und Triphenylmethanfarbstoffen in sechs verschiedenen Schichtdicken von λ 580 abwärts photographierte. Durch Verwendung von Trögen aus Quarz und eines Quarzspektrographen konnte unter Beleuchtung mit dem Licht der Funkenstrecke zwischen einer Eisen- und Kupferelektrode den Photogrammen eine Ausdehnung bis λ 200 ins Ultraviolette gegeben werden. So ermittelte P. KRÜSS die blauen, violetten und ultravioletten Absorptionskurven der genannten beiden Farbstoffklassen für einen allerdings nicht sehr großen Bereich optischer Dicken, der sich wie 1:10 verhielt. Es bestätigte sich dabei, daß das Absorptionsvermögen der organischen Farbstoffe und ihrer Muttersubstanzen um so kräftiger entwickelt ist, je mehr Doppelbindungen sich in ihnen angehäuft finden, sowie daß die Absorptionskurven innerhalb einer Farbstoffgruppe mit gleichbleibendem Chromophor, wie dies im Abschnitt „Chromophore“ (p. 67) allgemein erörtert wurde, ihrem Charakter und ihrer Zahl nach erhalten bleiben.

[1] Zeitschr. phys. Chem. **51**. 257. 1905.



Figur 29.

Tafel der Linienspektra, nach KAYSER und RUNGE, vergl. die Tabelle p. 48.

Autorenregister.

Sachregister.

BERTHELOT, M., Praktische Anleitung zur Ausführung thermochemischer Messungen. Übersetzt von Professor G. Siebert. 8°. [VIII, 111 Seiten mit 26 Figuren.] 1893. M. 2.—.

Die Thermochemie gewinnt von Tag zu Tag eine größere Bedeutung, weil sie das Maß für die bei den chemischen Vorgängen geleistete Arbeit liefert. Eine genaue Beschreibung der Meßmethoden und Instrumente zu kolorimetrischen Bestimmungen in der Chemie fehlte noch, und Berthelot hat es verstanden, im vorliegenden Buche ein Spezialwerk zu schaffen, das auch in der fließenden Übersetzung Prof. Sieberts großen Anklang gefunden hat.

BOLTZMANN, L., Populäre Schriften. [VII, 440 Seiten.] 1905. M. 10.—; geb. M. 11.—.

Die Populären Schriften des zu früh Verstorbenen sind von verschiedenem Inhalt, teils Reden, teils populärwissenschaftliche Vorträge, Abhandlungen mehr philosophischen Inhalts, Rezensionen usw. Die Anschauungen des Verfassers sind immer originell, und deshalb werden seine Populären Schriften nicht nur im Kreise der Fachgenossen sondern weit darüber hinaus Freunde finden.

EBERT, H., Anleitung zum Glasblasen. 3., völlig umgearbeitete Auflage. [XII, 120 Seiten mit 68 Abbildungen.] 1904. M. 2.40; geb. M. 3.—.

Chemiker-Zeitung: Die Erfahrungen, welche der Verfasser sowohl beim Glasblasen wie beim Unterricht gesammelt hat, haben ihn auf den fruchtbaren Gedanken gebracht, die Anleitung zum Glasblasen in die Form eines systematischen, aus fünf Übungsstufen bestehenden Unterrichtskursus zu bringen, welcher alle im Laboratorium gewöhnlich zur Anwendung kommenden Glasbläserarbeiten berücksichtigt . . . Die Darstellung ist knapp und überaus klar und läßt überall erkennen, daß der Verfasser, welcher es in seiner Wissenschaft zu hohem Ansehen gebracht hat, auch in der Kunst des Glasblasens Meister ist. Wir wünschen dem Werkchen eine weite Verbreitung und sind überzeugt, daß kein Chemiker und Physiker es unbefriedigt aus der Hand legen wird.

ELBS, KARL, Die Akkumulatoren. Eine gemeinfaßliche Darlegung ihrer Wirkungsweise, Leistung und Behandlung. 3. Auflage. [48 Seiten mit 3 Figuren.] 1901. M. 1.—.

Das Schriftchen gibt eine äußerst klare und gemeinverständliche Erklärung des Prinzips der Akkumulatoren, sowie die Regeln für deren Behandlung und Benutzung. Es wendet sich nicht nur an Chemiker und Physiker, sondern ebenso an Physiologen, Gymnasial- und Mittelschullehrer, Ärzte und Zahnärzte, welche aus Unkenntnis oft schlimme Erfahrungen mit Akkumulatoren machen.

GIBBS, J. Willard, Elementare Grundlagen der statistischen Mechanik, entwickelt besonders im Hinblick auf eine rationelle Begründung der Thermodynamik. Deutsch bearbeitet von Ernst Zermelo. [XI, 216 Seiten.] 1905. M. 10.—; geb. M. 11.—.

Das letzte Werk des jüngst verstorbenen amerikanischen Physikers wird hiermit dem deutschen Publikum in einer guten Übersetzung geboten. Es ist der erste Versuch, die statistischen und die Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen in der Mechanik, wie sie auf verschiedenen Gebieten der Physik, namentlich aber in der kinetischen Gastheorie unentbehrlich sind, unabhängig von ihrem Anwendungsgebiet auf sicherer Grundlage mathematisch streng zu entwickeln.

Handbuch der Physik. 2. Auflage. Unter Mitwirkung von zahlreichen Fachgelehrten herausgegeben von Prof. Dr. A. Winkelmann in Jena. Lex. 8°.

Die Erscheinungsfolge der einzelnen Bände ist nicht an die Bandzahl geknüpft. Bisher erschien:

Band I: **Allgemeine Physik.** 1. Abteilung. [IV, 544 Seiten mit 164 Abbildungen.] 1906. M. 17.—.

Band III: **Wärme.** Vollständig. [XII, 1180 Seiten mit 206 Abbildungen.] 1906. M. 37.—, geb. M. 39.—.

Band IV: **Elektrizität und Magnetismus I.** Vollständig. [XIV, 1014 Seiten mit 282 Abbildungen.] 1905. M. 32.—, geb. M. 34.—.

Band V: **Elektrizität und Magnetismus II.** 1. Abteilung. [VIII, 515 Seiten mit 215 Abbildungen.] 1905. M. 16.—.

Band VI: **Optik.** Vollständig. [XII, 1004 Seiten mit 388 Abbildungen.] 1906. M. 44.—, geb. M. 46.—.

Die noch fehlenden Bände sollen im Jahre 1907 erscheinen.

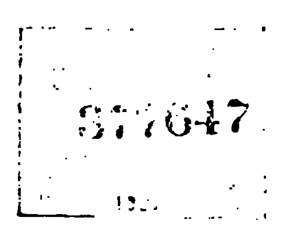
Natur und Offenbarung: Nicht nur in den Reihen der Fachphysiker, sondern auch aller Naturwissenschaften, welche sich mit den der Physik verwandten Gebieten befassen, wird die Neubearbeitung des Handbuches der Physik von Winkelmann als eine erfreuliche Tatsache begrüßt werden. Denn seit dem Abschluß, noch mehr aber seit Beginn der Auflage des vierbändigen Werkes wurden nicht nur in einzelnen Disziplinen umwälzende Entdeckungen gemacht, sondern es sind damals vollkommen neue Gebiete unserer Wissenschaft erschlossen worden. Das letztere gilt in besonders hohem Grade von der Elektrizität und es ist deshalb sehr dankenswert, daß gerade der die Lehre von der Elektrizität und dem Magnetismus enthaltende Band zuerst erschien.

HANTZSCH, A., Grundriß der Stereochemie. 2. vermehrte und verbesserte Auflage. [VIII, 188 S.] 1904. M. 5.60; geb. M. 6.40.

Trotz vielfacher Erweiterung hat diese 2. Auflage den Charakter eines Grundrisses durchweg gewahrt. Bei dem Streben nach möglichster Konzentration des Inhaltes sind alle Detailangaben vermieden und die Literaturnachweise auf das notwendigste beschränkt worden. Für die Brauchbarkeit des Buches spricht neben dem Erfordernis einer neuen Auflage der Umstand, daß das Buch sowohl eine französische Bearbeitung als auch eine Übersetzung ins Englische und ins Russische gefunden hat.

HOFMANN, K., Die radioaktiven Stoffe nach dem gegenwärtigen Stande der wissenschaftlichen Erkenntnis. Zweite Aufl. [76 Seiten.] 1904. M. 2.—.

Elektrochemische Zeitschrift: Wenn es der Verfasser unternommen hat, durch vorliegendes Werk die Kenntnisse von den radioaktiven Stoffen und ihren Wirkungen auch in den Kreisen zu verbreiten, die diesem Gebiete bisher fern gestanden, so hat er sich damit sicherlich eine sehr verdienstvolle Aufgabe gestellt. Das Werk enthält einen [illegible] lich über unser gesamtes Wissen von den Erscheinungen der Radioaktivität und zwar in kurzer, gedrängter Darstellung. Trotz dieser Kürze wird es jedoch auch für denjenigen von Nutzen sein, der sich eingehend über das vorliegende Gebiet unterrichten will, oder der es durch eigene Forschungen weiter auszubauen gedenkt.


877647

HANDBUCH

DER

ANGEWANDTEN PHYSIKALISCHEN CHEMIE

IN EINZELDARSTELLUNGEN

UNTER MITWIRKUNG VON

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau, Prof. Dr. E. BAUR-Braunschweig, Dr. W. BÖTTGER-Leipzig, Prof. Dr. G. BRUNI-Parma, Dr. H. BRUNSWIG-Neu-Babelsberg, Prof. Dr. E. COHEN-Utrecht, Prof. Dr. C. DOELTER-Graz, Prof. Dr. F. DOLEZALEK-Göttingen, Dr. ALEX. FINDLAY-Birmingham, Prof. Dr. F. FOERSTER-Dresden, Prof. Dr. H. GOLDSCHMIDT-Kristiania, Prof. Dr. F. HABER-Karlsruhe, Dr. M. HERSCHKOWITSCH-Jena, Prof. Dr. L. HOLBORN-Charlottenburg, Regierungsrat A. v. IHERING-Berlin, Dr. K. KNÜPFFER-Schlüsselburg, Dr. TH. KOERNER in Sumatra und Dr. A. MÜLLER-Fürstenwalde, Prof. Dr. J. P. KUENEN-Dundee, Dr. W. LENZ-Berlin, Prof. Dr. C. und Dr. FR. LINDE-München, Prof. Dr. R. LORENZ-Zürich, Prof. Dr. W. MEYERHOFFER †-Berlin, Prof. Dr. V. ROTHMUND-Prag, Prof. Dr. K. SCHAUM-Marburg.

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. GEORG BREDIG

A. O. PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT HEIDELBERG

BAND VI:

EINFÜHRUNG IN DIE PHASENLEHRE

VON

DR. ALEX. FINDLAY

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

1907

EINFÜHRUNG

IN DIE

PHASENLEHRE

UND IHRE ANWENDUNGEN

VON

DR. ALEX. FINDLAY
AN DER UNIVERSITÄT BIRMINGHAM

— — —

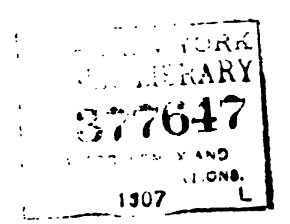
MIT 134 ABBILDUNGEN IM TEXT UND EINER TAFEL

(DEUTSCH VON PROF. G. SIEBERT-WIESBADEN)



LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
1907

C. C.



Spamersche Buchdruckerei in Leipzig-R.

Inhaltsverzeichnis.

Siebentes Kapitel.

Achtes Kapitel.

Neuntes Kapitel.

Zehntes Kapitel.

Elftes Kapitel.

Zwölftes Kapitel.

Dreizehntes Kapitel.

Vierzehntes Kapitel.

Fünfzehntes Kapitel.

Sechzehntes Kapitel.

Siebzehntes Kapitel.

Achzehntes Kapitel.

Anhang.

Erstes Kapitel.

Einleitung.

Einleitung. — Bevor wir zu der mehr systematischen Behandlung der Phasenlehre schreiten, wird es sich empfehlen, eine kurze Charakterisierung des Gegenstandes, mit dem wir uns beschäftigen wollen, vorauszuschicken, damit wir eine Vorstellung davon bekommen, was die Phasenregel ist, welche Probleme sie uns zu lösen gestattet und welches die Grenzen sind, innerhalb deren sie Anwendung findet.

Es ist seit langer Zeit bekannt, daß, wenn Wasser in einen geschlossenen luftleeren Raum gebracht wird, Dampf abgegeben und in dem Gefäß ein gewisser Druck erzeugt wird. Wenn z. B. Wasser in die TORRICELLIsche Leere des Barometers gebracht wird, so wird das Quecksilber herabgedrückt, und zwar um so stärker, je höher die Temperatur ist. Allein wenn auch der Dampfdruck bei steigender Temperatur zunimmt, so ist doch sein Wert bei jeder gegebenen Temperatur konstant, einerlei ob die Menge des anwesenden Wassers oder das Volum des Dampfes groß oder klein ist. Wenn der Druck, unter dem sich der Dampf befindet, bei konstanter Temperatur geändert wird, so verschwindet schließlich entweder das Wasser oder der Dampf, das erstere durch Verdampfung, der letztere durch Verflüssigung. Daher können Wasser und Dampf bei einer gegebenen Temperatur nur dann dauernd in Berührung miteinander existieren oder, wie man zu sagen pflegt, miteinander im Gleichgewicht sein, wenn der Druck einen bestimmten Wert hat. Dasselbe Gesetz der Konstanz des Dampfdruckes bei gegebener Temperatur ohne Rücksicht auf die Volume der Flüssigkeit und des Dampfes[1]) gilt auch für Alkohol, Äther, Benzol und andere reine Flüssigkeiten. Es ist daher eine naheliegende Frage, ob das Gesetz für alle Flüssigkeiten, ob es z. B. auch für Lösungen gilt.

Um die Antwort auf diese Frage zu bekommen, können wir das Verhalten einer Lösung, z. B. einer Lösung von Kochsalz in Wasser studieren, welches sie in der TORRICELLIschen Leere zeigt. Auch in diesem Falle hat man beobachtet, daß der Dampfdruck bei steigender Temperatur zunimmt, aber der Druck ist jetzt nicht vom Volum unabhängig. Wenn das Volum zunimmt, nimmt der Druck langsam ab. Wenn aber festes Salz in Berührung mit der Lösung anwesend ist, so wird der Druck bei konstanter Temperatur wieder konstant, auch wenn das Volum des Dampfes geändert wird. Lösungen verhalten sich also, wie wir sehen, nicht ebenso wie reine Flüssigkeiten.

Ferner, wenn man die Temperatur des Wassers erniedrigt, so wird ein Punkt erreicht, bei welchem sich Eis auszuscheiden beginnt, und wenn jetzt dem System Wärme zugeführt oder entzogen wird, so tritt in der Temperatnr oder dem Dampf-

[1]) Ausgenommen wenn das Volum der Flüssigkeit sehr klein ist; in diesem Falle übt die Oberflächenspannung einen Einfluß auf den Dampfdruck aus.

druck des Systems nicht eher eine Änderung ein, als bis entweder das das Wasser verschwunden ist[1]). Eis, Wasser und Dampf können daher zusammen nur bei einer bestimmten Temperatur und bei einem be Druck im Gleichgewicht miteinander sein.

In einer Kochsalzlösung dagegen kann Eis bei verschiedenen Tem und Drucken mit der Lösung in Berührung sein. Ferner kann eine Lös nur mit dem wasserfreien Salz (NaCl), sondern auch mit dem wass Salz (NaCl, $2\,H_2O$), ebenso mit Eis im Gleichgewicht sein, und es entst die Frage: Ist es möglich, in allgemeiner Weise die Bedingungen a unter denen derartige verschiedene Systeme im Gleichgewicht existierer oder einen Einblick in die Beziehungen zu erhalten, die zwischen reine keiten und Lösungen herrschen? Wie wir sehen werden, setzt uns die regel in den Stand, diese Frage zu beantworten.

Die vorhergehenden Beispiele gehören zu der Klasse der sog „physikalischen" Gleichgewichte oder der Gleichgewichte, die von Än des physikalischen Zustandes abhängen. Aber vor mehr als hundert Jahr von WENZEL und BERTHOLLET nachgewiesen, daß auch „chemisches" Glei existieren kann, daß chemische Reaktionen nicht immer vollständig in d durch die gewöhnlichen chemischen Gleichungen ausgedrückten Richt laufen, sondern daß die Reaktion aufhört und ein Gleichgewichtszustand den reagierenden Substanzen und den Produkten der Reaktion eintritt, ursprünglichen Substanzen vollständig verbraucht sind. Als Beispiel Vorgang des Kalkbrennens dienen, der darin besteht, daß Calciumkarbo Erhitzen Kohlendioxyd abgibt und in Calciumoxyd (gebrannten Kalk) v wird. Wenn aber das Karbonat in einem geschlossenen Gefäß erhitzt zeigt sich, daß es nicht vollständig zersetzt wird. Wenn der Druck des dioxyds einen gewissen Wert erreicht hat (der von der Temperatur abh hört die Zersetzung auf und Calciumkarbonat existiert in Berührung mit oxyd und Kohlendioxyd. Daher ist für jede gegebene Temperatur d konstant und unabhängig von der Menge des anwesenden Karbonats od sowie vom Volum des Gases; auch die Hinzufügung eines der Dissoziationsprodukte, Kohlendioxyd oder Calciumoxyd, bewir Änderung des Gleichgewichtes. Obgleich also drei verschiedene S anwesend sind und obgleich das Gleichgewicht nicht von einer physi sondern von einer chemischen Umwandlung herrührt, so befolgt es doch Gesetz wie der Dampfdruck einer reinen flüchtigen Flüssigkeit wie z. B

Man könnte nun denken, daß andere Substanzen, die eine Di erleiden, z. B. Ammoniumchlorid, dasselbe Verhalten zeigen müßten. W Substanz erhitzt wird, so zerfällt sie in Ammoniak und Chlorwasserstoff jede gegebene Temperatur ist in Gegenwart von festem Ammoniumch Druck dieser Gase konstant[2]) und unabhängig von den anwesenden Me festen Körpers und des Gases. Soweit verhält sich also das Ammoni ebenso wie das Calciumkarbonat. Wenn dagegen eins der Dissoziation zu dem System hinzugefügt wird, so ist der Druck bei einer gegebenen Te nicht mehr konstant, sondern er ändert sich mit der Menge des hinz Gases, Ammoniak oder Chlorwasserstoff. Bei gewissen Substanzen, die soziation erleiden, wird also durch Hinzufügung eines der Dissoziation das Gleichgewicht geändert, bei anderen dagegen nicht. Mit Hilfe de regel läßt sich eine allgemeine Interpretation dieser Verschiedenheit des V geben, und zwar eine Interpretation, die nicht nur auf die beiden erwähn sondern auf alle Fälle von Dissoziation anwendbar ist.

---

[1]) Aus später (4. Kap.) anzuführenden Gründen wird angenommen, daß das Dampfes im Vergleich mit dem Volum des festen und flüssigen Körpers groß ist.

[2]) RAMSAY u. YOUNG, Phil. Trans. 1886, 177, 87.

Der Schwefel existiert bekanntlich in zwei verschiedenen kristallinischen Formen, einer rhombischen und einer monoklinen, die bei verschiedenen Temperaturen schmelzen. Daher ist in diesem Falle das Problem verwickelter als beim Eis, da hier die Möglichkeit vorliegt, daß nicht nur eine, sondern daß zwei verschiedene feste Formen derselben Substanz in Berührung mit der Flüssigkeit sind. Welches sind die Bedingungen, unter denen diese beiden Formen, jede für sich allein oder beide zugleich in Berührung mit der Flüssigkeit existieren können, und unter welchen Bedingungen können die beiden festen Formen ohne Anwesenheit von flüssigem Schwefel zusammen existieren? Auch diese Frage läßt sich mit Hilfe der Phasenregel beantworten.

Dies sind jedoch verhältnismäßig einfache Fälle. Wenn wir aber z. B. die Bedingungen studieren, unter denen Lösungen entstehen, und namentlich, wenn wir die Löslichkeitsverhältnisse von Salzen studieren, die vielleicht fähig sind, eine Reihe von kristallinischen Hydraten zu bilden, oder wenn wir die Bedingungen zu ermitteln suchen, unter denen diese verschiedenen Formen in Berührung mit der Lösung existieren können, so wird das Problem verwickelter, und es macht sich das Bedürfnis nach einem allgemeinen Führer für die Aufklärung des Verhaltens dieser verschiedenen Systeme in höherem Grade geltend.

Das Studium physikalischer und chemischer Gleichgewichte wie die erwähnten sind es nun, bei denen die Phasenregel Anwendung findet, ebenso das Studium der Bedingungen, von denen z. B. die Bildung von Legierungen aus Gemischen geschmolzener Metalle oder die Bildung der verschiedenen Salze des Staßfurter Lagers, das Verhalten von Eisen und Kohlenstoff bei der Bildung von Stahl und die Ausscheidung verschiedener Mineralien aus einer geschmolzenen Gesteinsmasse abhängt. Mit Hilfe der Phasenregel können wir die große Zahl verschiedener isolierter Gleichgewichtssysteme zu Klassen gruppieren, mit ihrer Hilfe können wir, wenigstens im allgemeinen, die Bedingungen aufstellen, unter denen ein System im Gleichgewicht sein kann, und mit ihrer Hilfe können wir einen Einblick in die Beziehungen bekommen, die zwischen verschiedenen Arten von Systemen existieren.

Homogenes und heterogenes Gleichgewicht. — Bevor wir zur allgemeinen Betrachtung des Gegenstandes übergehen, wird es zweckmäßig sein, den Gegenstand näher abzugrenzen und einige Einschränkungen zu erwähnen, denen die Behandlung des Gegenstandes unterworfen sein muß.

Wenn ein System in seiner ganzen Ausdehnung gleichförmig ist und in jedem Teil dieselben physikalischen Eigenschaften und dieselbe chemische Zusammensetzung besitzt, so heißt es homogen. Ein solches System ist z. B. eine Lösung von Natriumchlorid in Wasser. Ein Gleichgewicht, welches in einem solchen homogenen System eintritt (z. B. das Gleichgewicht bei der Bildung eines Esters in alkoholischer Lösung) wird homogenes Gleichgewicht genannt. Wenn dagegen das System aus Teilen besteht, die verschiedene physikalische Eigenschaften, vielleicht auch verschiedene chemische Eigenschaften besitzen und die durch Grenzflächen voneinander getrennt sind, so heißt das System heterogen. Ein solches System ist das von Eis, Wasser und Dampf gebildete, in welchem die drei Teile des Systems selbst homogen sind, aber mechanisch voneinander getrennt werden können. Das Gleichgewicht zwischen physikalisch verschiedenen Teilen wird heterogenes Gleichgewicht genannt. Mit diesen heterogenen Gleichgewichten und den Bedingungen, unter denen sie existieren können, werden wir uns im folgenden beschäftigen.

Nicht berücksichtigen werden wir ferner Gleichgewichtsänderungen, die durch elektrische, magnetische oder kapillare Kräfte oder durch die Schwere verursacht werden. Wir werden uns nur mit denjenigen beschäftigen, die durch Änderung des Druckes, der Temperatur und des Volums (oder der Konzentration) bewirkt werden.

Wirkliches und scheinbares Gleichgewicht. — Bei der Diskussion der Gleichgewichte muß auch ein Unterschied zwischen wirklichen und scheinbaren Gleichgewichten gemacht werden. Im ersteren Falle existiert ein Ruhezustand, der sich mit der Änderung der Bedingungen (z. B. der Temperatur oder des Druckes) kontinuierlich ändert, und für den ein Hauptkennzeichen darin besteht, daß derselbe Gleichgewichtszustand erreicht wird, einerlei von welcher Seite her man sich ihm nähert. So entspricht z. B. bei einer Lösung derselben Temperatur immer dieselbe Konzentration, einerlei ob man von einer ungesättigten Lösung ausgeht und mehr feste Substanz hinzufügt oder von einer übersättigten Lösung, aus der man feste Substanz auskristallisieren läßt. Ebenso erreicht man bei Wasser in Berührung mit Dampf denselben Dampfdruck, einerlei ob das Wasser auf eine bestimmte Temperatur erwärmt oder von einer höheren Temperatur abgekühlt wird. In diesem Falle befinden sich Wasser und Dampf in wirklichem Gleichgewicht. Wasser in Berührung mit Wasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur ist dagegen nur ein Fall von scheinbarem Gleichgewicht. Wenn der Druck und die Temperatur innerhalb gewisser Grenzen kontinuierlich geändert werden, so wird keine kontinuierliche Änderung in den relativen Mengen der beiden Gase beobachtet. Wenn über diese Grenzen hinaus erhitzt wird, so tritt eine plötzliche und nicht eine kontinuierliche Änderung ein, und das System nimmt nicht wieder seinen ursprünglichen Zustand an, wenn es auf die gewöhnliche Temperatur abgekühlt wird. In allen derartigen Fällen kann angenommen werden, daß das System zwar doch eine Änderung erleidet und einem wahren oder wirklichen Gleichgewichtszustand zustrebt, aber so langsam, daß eine Änderung nicht beobachtet wird.

Wasser in Berührung mit Wasserstoff und Sauerstoff ist zwar ein extremer Fall, aber man muß bedenken, daß der Zustand des wahren Gleichgewichts unter Umständen nicht momentan, ja selbst nicht mit meßbarer Geschwindigkeit erreicht wird, und man muß sich in allen Fällen hüten, scheinbares (oder falsches) Gleichgewicht für wirkliches (oder wahres) zu halten. Wie wichtig dies ist, wird sich im folgenden zeigen.

Zweites Kapitel.

Die Phasenregel.

Die Tatsache, daß chemische Reaktionen nicht vollständig in einer Richtung verlaufen, sondern nur bis zu einem gewissen Punkt fortschreiten und dann aufhören, war bereits im letzten Viertel des achtzehnten Jahrhunderts bekannt (WENZEL 1777, BERTHOLLET 1799), und am Anfang und in den folgenden Jahrzehnten des neunzehnten Jahrhunderts wurden zahlreiche weitere Beispiele solcher Gleichgewichte bekannt. Trotzdem wurde erst im letzten Viertel des neunzehnten Jahrhunderts, und zwar von WILLARD GIBBS[1]) ein Satz aufgestellt, der einer allgemeinen Anwendung fähig und in einer Weise begründet ist, die unabhängig von irgend welcher hypothetischen Annahme über die Natur oder die Konstitution der Materie ist. Er bildet einerseits eine goldene Regel, nach welcher der Gleichgewichtszustand eines Systems geprüft werden kann, und dient anderseits als Führer für die Erklärung von Ähnlichkeiten und Unähnlichkeiten von verschiedenen Systemen.

Es waren zwar schon vor dieser Zeit Versuche gemacht worden, die verschiedenen bekannten Fälle von — chemischen und physikalischen — Gleichgewichten unter allgemeine Gesetze zu bringen. Bereits WENZEL[2]) und BERTHOLLET[3]) erkannten den Einfluß, den die Masse der Substanzen auf das Gleichgewicht des Systems ausübt. Die Periode des quantitativen Studiums begann jedoch erst mit der Aufstellung und der mathematischen Behandlung des Gesetzes der Massenwirkung durch GULDBERG und WAAGE[4]). Nach dem von diesen Forschern ausgesprochenen Gesetz ließen sich die Gleichgewichtsbedingungen in vielen Fällen homogener und, mit Hilfe gewisser Annahmen und Zusätze, auch heterogener Gleichgewichte in befriedigender Weise zusammenfassen. Da jedoch das Gesetz der Massenwirkung auf Grund der kinetischen Theorie und der Molekulartheorie entwickelt war und infolgedessen gewisse hypothetische Annahmen über die Natur und den Zustand der am Gleichgewicht beteiligten Substanzen in sich schloß, so mußte es versagen, wenn es auf Systeme angewandt wurde, in denen weder die Anzahl der verschiedenen molekularen Aggregate, noch der Grad der molekularen Komplexität bekannt war.

Die Phasenregel. — Zehn Jahre nachdem GULDBERG und WAAGE das Gesetz der Massenwirkung aufgestellt hatten, zeigte WILLARD GIBBS[5]), Professor der Physik an der Yale-Universität, wie sich alle Fälle von Gleichgewicht ganz

---

[1]) Trans. Connecticut Acad. 1874—1878.
[2]) Lehre von der chemischen Verwandtschaft der Körper, 1777.
[3]) OSTWALDS Klassiker, Nr. 74.
[4]) Etudes sur les affinités chimiques, 1867; OSTWALDS Klassiker, Nr. 104.
[5]) Gest. im April 1903.

allgemein und ohne jede hypothetische Annahme über den molekularen Zustand der beteiligten Substanzen übersehen und gruppieren lassen, und wie sich Ähnlichkeiten im Verhalten von anscheinend verschiedenen Arten von Systemen und Verschiedenheiten in anscheinend ähnlichen Systemen erklären lassen.

GIBBS begründete seine Gleichgewichtstheorie auf die Gesetze der Thermodynamik, eine Art der Behandlung, die zuerst von HORSTMANN[1]) auf chemische Systeme angewandt worden war. Bei der Ableitung des Gleichgewichtsgesetzes nahm GIBBS zunächst an, daß ein System nur drei unabhängig veränderliche Faktoren[2]) — Temperatur, Druck und die Konzentration der Komponenten des Systems — besitze, und er sprach den jetzt unter dem Namen Phasenregel bekannten Satz aus, durch den er die Gleichgewichtsbedingungen als eine Beziehung zwischen der Anzahl der sogenannten Phasen und der sogenannten Komponenten des Systems definierte.

Phasen. — Bevor wir weiter fortschreiten, müssen wir uns die genaue Bedeutung der Bezeichnungen Phase und Komponente klar machen. Ein heterogenes System besteht, wie wir gesehen haben (S. 3) aus verschiedenen Teilen, von denen jeder in sich selbst homogen, aber räumlich begrenzt und von den anderen Teilen durch Grenzflächen getrennt ist. Diese homogenen, physikalisch verschiedenen und mechanisch trennbaren Teile werden als Phasen bezeichnet. So sind z. B. Eis, Wasser und Dampf die Phasen derselben chemischen Substanz Wasser. Eine Phase muß zwar physikalisch und chemisch homogen sein, aber sie braucht nicht notwendigerweise chemisch einfach zu sein. So kann ein Gasgemisch oder eine Lösung eine Phase bilden, dagegen bildet ein homogenes Gemisch fester Substanzen ebensoviel Phasen als verschiedene Substanzen in ihm enthalten sind. Bei der Dissoziation von Calciumkarbonat z. B. entsteht Calciumoxyd und Kohlendioxyd. Dann sind zwei feste Phasen, Calciumkarbonat und Calciumoxyd, vorhanden und eine gasförmige, Kohlendioxyd.

Die Anzahl der Phasen, welche nebeneinander existieren können, kann bei verschiedenen Substanzen sehr verschieden sein. Dagegen kann in allen Fällen nur eine gasförmige oder dampfförmige Phase vorhanden sein, weil alle Gase in jedem beliebigen Verhältnis mischbar sind. Die Anzahl der flüssigen und festen Phasen ist unbegrenzt, da sie die genannte Eigenschaft nicht besitzen. Die Anzahl der Phasen, die von einer gegebenen Substanz oder einer Gruppe von Substanzen gebildet werden können, ist also sehr verschieden und nimmt im allgemeinen mit der Anzahl der beteiligten Substanzen zu. Selbst bei einer einzigen Substanz kann die Anzahl eine beträchtliche sein. So kennt man vom Schwefel mindestens acht verschiedene feste Phasen (3. Kap.).

Es ist von Wichtigkeit, sich daran zu erinnern, daß das von uns zu betrachtende, sogenannte „vollständige" Gleichgewicht unabhängig von den Mengen der anwesenden Phasen sein soll[3]). Es ist z. B. eine bekannte Tatsache, daß der Druck eines Dampfes in Berührung mit einer Flüssigkeit (d. h. der Druck eines gesättigten Dampfes) weder von den relativen noch von den absoluten Mengen der Flüssigkeit und des Dampfes beeinflußt wird. Auch die Menge einer von einer Flüssigkeit gelösten Substanz ist unabhängig von der Menge der festen Sub-

---

[1]) LIEBIGS Annalen, 1873, **170**, 192; OSTWALDS Lehrbuch, II, **2**, 111.

[2]) Die Wirkung der Schwere und anderer Kräfte sind bei dieser vereinfachten und genügenden Behandlung ausgeschlossen (s. S. 3).

[3]) Dies widerspricht anscheinend dem, was auf S. 2 über die Hinzufügung von Ammoniak oder Chlorwasserstoff zu dem aus festem Ammoniumchlorid in Berührung mit den Dissoziationsprodukten bestehenden System gesagt worden ist. Es ist jedoch kein Widerspruch vorhanden, da beim Ammoniumchlorid die gasförmige Phase aus Ammoniak und Chlorwasserstoff in gleichen Teilen besteht. Wenn wir also nur Ammoniak oder Chlorwasserstoff hinzufügen, so fügen wir nicht die gasförmige Phase, sondern nur einen Bestandteil derselben hinzu. Ein Hinzufügen von Ammoniak und Chlorwasserstoff zusammen in dem Verhältnis wie sie sich zu Ammoniumchlorid vereinigen, würde keine Änderung des Gleichgewichtes zur Folge haben.

stanz, die mit der Lösung in Berührung ist. Abweichungen von diesem allgemeinen Gesetz kommen allerdings vor, wenn die Menge der Flüssigkeiten oder die Größe der festen Teilchen über eine gewisse Grenze [1]) hinaus verkleinert wird. In diesem Falle macht sich der Einfluß der Oberflächenspannung als Einfluß der „Korngröße" auf die Löslichkeit und auf ähnliche Gleichgewichte bemerkbar, allein derartige Fälle haben wir bereits (S. 3) von unserer Betrachtung ausgeschlossen.

Komponenten. — Der Begriff der Phasen ist leicht zu verstehen. Etwas mehr Schwierigkeit bietet das richtige Verständnis der Bezeichnung Komponente. Die Komponenten eines Systems sind nämlich nicht gleichbedeutend mit den anwesenden chemischen Elementen oder Verbindungen, d. h. mit den Bestandteilen des Systems, obwohl beide, Elemente und Verbindungen, Komponenten sein können. Unter Komponenten sind nur diejenigen Bestandteile zu verstehen, deren Konzentration in den verschiedenen Phasen eine unabhängige Änderung erleiden kann, und nur mit diesen haben wir es hier zu tun [2]).

Um die Bedeutung dieser Bezeichnung zu verstehen, wollen wir kurz einige Fälle betrachten, mit denen der Leser wohl bekannt ist, und es muß von vornherein hervorgehoben werden, daß sich die Phasenregel nur auf diejenigen Bestandteile bezieht, die an dem Zustand des wirklichen Gleichgewichtes beteiligt sind (S. 4), denn die Phasenregel findet nur auf den Endzustand Anwendung, nicht aber auf die Prozesse, durch die er erreicht wird.

Wir wollen jetzt das System Wasser-Dampf oder das System Eis-Wasser-Dampf betrachten. Die Anzahl der Bestandteile, welche am Gleichgewicht beteiligt sind, ist in diesem Falle nur eins. Dieser Bestandteil ist die chemische Substanz Wasser. Wasserstoff und Sauerstoff, die Bestandteile des Wassers, dürfen nicht als Komponenten betrachtet werden, erstens weil sie in dem System nicht im Zustande des wirklichen Gleichgewichtes (S. 4) anwesend sind, und zweitens, weil sie nach bestimmten Gewichtsmengen zu Wasser verbunden sind und infolgedessen ihre Mengen nicht unabhängig voneinander geändert werden können. Eine Änderung der Menge des Wasserstoffs hat notwendigerweise eine bestimmte Änderung der Menge des Sauerstoffs zur Folge.

In dem bereits erwähnten Falle, daß bei gewöhnlicher Temperatur neben Wasser Wasserstoff und Sauerstoff anwesend sind, haben wir es nicht mit einem Zustand wahren Gleichgewichtes zu tun. Wenn aber die Temperatur bis auf einen gewissen Punkt erhöht wird, so ist ein Zustand wahren Gleichgewichtes zwischen Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf möglich. In diesem Falle sind Wasserstoff und Sauerstoff Komponenten, weil sie jetzt am Gleichgewicht beteiligt sind. Auch brauchen sie jetzt nicht mehr in einem bestimmten Verhältnis anwesend zu sein, sondern es kann ein Überschuß des einen oder des anderen hinzugefügt werden. Wenn allerdings willkürlich die Einschränkung gemacht wird, daß der freie Wasserstoff und der freie Sauerstoff immer, und zwar nur in dem Verhältnis anwesend sein sollen, in welchem sie sich zu Wasser vereinigen, dann ist, wie vorher, nur eine Komponente, Wasser, vorhanden. Hieraus ersehen wir also, daß eine Änderung der Versuchsbedingungen (in dem vorliegenden Falle eine Temperaturerhöhung) eine Änderung der Anzahl der Komponenten notwendig machen kann.

Eine Schwierigkeit wird sich jedoch nur bei Systemen von mehr als einer Komponente bieten, da nur in diesem Falle eine Wahl zwischen Komponenten möglich ist. Als Beispiel möge die Dissoziation des Calciumkarbonates in Calcium-

---

[1]) Der Dampfdruck des Wassers in kleinen Tropfen ist größer als der des Wassers in Masse, und die Löslichkeit eines festen Köpers ist größer, wenn er ein feines Pulver, als wenn er große Stücke bildet (vgl. Hulett, Zeitschr. phys. Chem. 1901, **37**, 385).

[2]) Siehe Ostwald, Lehrbuch, II, 2, 476, 934; Roozeboom, Zeitschr. phys. Chem. 1894, **15**, 150; die heterogenen Gleichgewichte, I, 16; Wegscheider, Zeitschr. phys. Chem. 1903, **43**, 89.

oxyd und Kohlendioxyd dienen. Bei jeder Temperatur existiert, wie wir gesehen haben, ein bestimmter Gleichgewichtszustand. Wenn das Gleichgewicht eingetreten ist, so sind drei verschiedene Substanzen anwesend, Calciumkarbonat, Calciumoxyd und Kohlendioxyd, und dies sind die Bestandteile des Systems, die unter sich im Gleichgewicht sind. Obgleich nun diese Bestandteile am Gleichgewicht beteiligt sind, sind sie doch nicht alle als Komponenten zu betrachten, da sie nicht voneinander unabhängig sind. Im Gegenteil, die Phasen stehen untereinander in einem gewissen Zusammenhang, und wenn zwei derselben angenommen sind, so ist die dritte bestimmt durch die Gleichung

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 \quad .$$

Bei der Bestimmung der Anzahl der Komponenten in einem gegebenen System muß also nicht nur darauf geachtet werden, daß die gewählten Bestandteile einer unabhängigen Änderung fähig sind, sondern es muß noch auf eine andere Einschränkung Rücksicht genommen werden, und wir erhalten die folgende Regel: Als Komponenten eines Systems muß die **kleinste Anzahl** von unabhängig veränderlichen Bestandteilen gewählt werden, durch welche die Zusammensetzung jeder an dem Gleichgewichtszustand beteiligten Phase in Form einer chemischen Gleichung ausgedrückt werden kann.

Wenn wir diese Regel auf den vorliegenden Fall anwenden, so sehen wir, daß von den drei Bestandteilen, die anwesend sind, wenn das System im Gleichgewicht ist, wie gesagt, nur zwei unabhängig veränderlich sind. Man wird ferner sehen, daß zwei dieser Bestandteile notwendig sind, um die Zusammensetzung jeder anwesenden Phase ausdrücken zu können. Das System besteht also aus zwei Komponenten oder es ist ein System der zweiten Ordnung.

Wenn wir nun zur Wahl der Komponenten schreiten, so können wir natürlich jedes beliebige Paar von Bestandteilen wählen. Wählen wir z. B. als Komponenten $CaCO_3$ und CaO, so läßt sich die Zusammensetzung der einzelnen Phasen durch die folgenden Gleichungen ausdrücken:

$$CaCO_3 = CaCO_3 + 0\,CaO$$
$$CaO = CaO \quad + 0\,CaCO_3$$
$$CO_2 = CaCO_3 - CaO \quad .$$

Man hat also, wie aus diesen Gleichungen zu ersehen ist, auch die Menge Null und negative Mengen der Komponenten eingeführt, und ähnliche Ausdrücke würde man erhalten, wenn man $CaCO_3$ und CO_2 als Komponenten wählte. Die Sache wird jedoch vereinfacht und der Gebrauch negativer Mengen wird vermieden, wenn man CaO und CO_2 wählt. Daher werden gewöhnlich diese beiden Verbindungen als Komponenten gewählt.

Bei Systemen der zweiten Ordnung können die beiden Komponenten so gewählt werden, daß sich die Zusammensetzung einer jeden Phase durch positive Mengen derselben ausdrücken läßt. Dagegen ist bei Systemen höherer Ordnung (die drei oder vier Komponenten enthalten) eine derartige Wahl nicht immer möglich.

Nach dem soeben diskutierten Beispiel könnte es scheinen, als ob die Wahl der Komponenten ziemlich willkürlich sei. Bei näherer Prüfung wird man jedoch bemerken, daß die Willkür nur die Natur, nicht die Anzahl der Komponenten betrifft. Man hat die Wahl, welche, nicht aber, wieviel Bestandteile man als Komponenten betrachten will. Wie wir sogleich sehen werden, ist aber nur die Anzahl, nicht die Natur der Komponenten von Bedeutung.

Nachdem wir die Bedingungen diskutiert haben, denen die als Komponenten gewählten Verbindungen genügen müssen, mag eine andere Methode beschrieben werden, durch die sich die Anzahl der in einem System vorhandenen Komponenten ermitteln läßt. Wir wollen annehmen, ein System bestehe aus mehreren Phasen im Gleichgewicht, und die Zusammensetzung jeder einzelnen Phase sei durch Analyse ermittelt. Wenn jede anwesende Phase, als Ganzes betrachtet, dieselbe Zusammensetzung hat, so enthält das System nur eine Komponente oder es ist ein System der ersten Ordnung. Wenn zwei Phasen in geeigneter Menge gemischt werden müssen, damit die Zusammensetzung einer dritten Phase erhalten wird, so ist das System ein solches aus zwei Komponenten oder ein System der zweiten Ordnung, und wenn drei Phasen erforderlich sind, um die Zusammensetzung einer vierten koexistierenden Phase zu bestimmen, so ist das System ein solches aus drei Komponenten oder ein System der dritten Ordnung[1]).

Die Anwendung der gegebenen Regeln wird zwar durch die im folgenden zu betrachtenden Beispiele hinreichend erläutert werden, aber es ist doch vielleicht zweckmäßig, einen Fall zu diskutieren, um zu zeigen, in welcher Weise die angegebene Methode zur Bestimmung der Anzahl der Komponenten angewandt wird.

Wir wollen das System betrachten, welches aus Glaubersalz im Gleichgewicht mit Lösung und Dampf besteht. Wenn diese drei Phasen analysiert werden, so ergibt sich für die Zusammensetzung der festen Substanz die Formel Na_2SO_4, $10\,H_2O$ und für die Zusammensetzung der Lösung die Formel $Na_2SO_4 + x\,H_2O$, während die Dampfphase H_2O ist. Das System kann offenbar kein System aus einer Komponente sein, da die Phasen nicht alle dieselbe Zusammensetzung haben. Wenn man aber die Mengen von zwei Phasen (z. B. Na_2SO_4, $10\,H_2O$ und H_2O) ändert, so läßt sich die Zusammensetzung der dritten Phase — der Lösung — durch diese ausdrücken. Das System ist also ein solches aus zwei Komponenten.

Natriumsulfat kann aber auch im wasserfreien Zustand und als Hydrat Na_2SO_4, $7\,H_2O$ existieren. In diesen Fällen können Na_2SO_4 und H_2O oder auch Na_2SO_4, $7\,H_2O$ und H_2O als Komponenten gewählt werden. In beiden Fällen sind es also zwei Komponenten. Aber die beiden Systeme Na_2SO_4, $10\,H_2O$ — H_2O und Na_2SO_4, $7\,H_2O$ — H_2O können als besondere Fälle des Systems Na_2SO_4 — H_2O betrachtet werden, und diese beiden Komponenten lassen sich in allen aus Natriumsulfat und Wasser bestehenden Systemen benutzen, einerlei ob die feste Phase das wasserfreie Salz oder eins der beiden Hydrate ist. In allen drei Fällen ist natürlich die Anzahl der Komponenten dieselbe, aber wenn Na_2SO_4 und H_2O als Komponenten gewählt werden, so werden in den Ausdrücken für die Zusammensetzung der Phasen negative Mengen vermieden. Außerdem sind diese Komponenten innerhalb weiterer Grenzen der Versuchsbedingungen anwendbar. Obwohl also die Anzahl der Komponenten eines Systems bestimmt ist, so ist doch, wie man sieht, in der Wahl der Substanzen eine gewisse Freiheit gestattet. Ebenso sehen wir, daß die Wahl der Komponenten durch die Versuchsbedingungen beeinflußt wird.

Diese Betrachtungen lassen sich in folgender Weise zusammenfassen:

1. Die Komponenten müssen aus den Bestandteilen gewählt werden, die anwesend sind, wenn sich das System in einem Zustand wahren Gleichgewichtes befindet, und die an diesem Gleichgewicht teilnehmen.

2. Als Komponenten muß die kleinste Anzahl solcher Bestandteile gewählt werden, die erforderlich sind, um die Zusammensetzung jeder Phase auszudrücken, die am Gleichgewicht teilnimmt. Dabei sind auch die Menge Null und negative Mengen der Komponenten zulässig.

[1]) Ostwald, Lehrbuch, II, 2, 478.

3. In jedem System ist die Anzahl der Komponenten bestimmt, aber sie kann sich mit der Änderung der Versuchsbedingungen ändern. Es ist jedoch in der (qualitativen, nicht der quantitativen) Wahl der Komponenten eine gewisse Freiheit gestattet, indem die Wahl von Rücksichten der Einfachheit, der Zweckmäßigkeit und der allgemeinen Anwendbarkeit beeinflußt wird[1]).

Freiheitsgrad. Veränderlichkeit eines Systems. — Wenn von einer bestimmten Menge Gas oder Dampf, z. B. Wasserdampf, nur einer der unabhängig veränderlichen Faktoren — Temperatur, Druck und Konzentration — fixiert ist, so ist bekanntlich der Zustand des Gases oder Dampfes unbestimmt. Bei unverändertem Volum (wenn also die Konzentration unverändert bleibt) können die Temperatur und der Druck geändert werden. Bei gegebener Temperatur kann ein Gas unter verschiedenen Drucken existieren und verschiedene Volume einnehmen, und bei einem gegebenen Druck können Temperatur und Volum variieren. Wenn aber zwei von den Faktoren willkürlich fixiert sind, so kann der dritte Faktor nur einen bestimmten Wert haben. Bei gegebenen Werten der Temperatur und des Druckes kann eine gegebene Gasmenge nur ein bestimmtes Volum einnehmen.

Jetzt wollen wir aber annehmen, das System bestehe aus Wasser in Berührung mit Dampf. Dann ist der Zustand des Gases vollständig bestimmt, wenn man einer der Variablen einen bestimmten Wert beilegt. Wenn die Temperatur fixiert ist, so ist auch der Druck, unter welchem Wasser und Wasserdampf koexistieren können, bestimmt, und umgekehrt, wenn ein bestimmter Druck gewählt wird, so ist auch die Temperatur bestimmt. Wasser und Wasserdampf können unter einem gegebenen Druck nur bei einer bestimmten Temperatur koexistieren.

Schließlich wollen wir annehmen, das Wasser nebst dem Dampf werde abgekühlt, bis sich Eis auszuscheiden beginnt. Sobald die dritte Phase, Eis, erscheint, ist der Zustand des Systems in bezug auf die Temperatur und den Dampfdruck vollkommen bestimmt, und keine der Variablen kann willkürlich geändert werden, ohne daß eine der Phasen, Eis, Wasser oder Dampf, verschwindet.

Wir sehen also, daß man in einigen Systemen zwei, in anderen nur eine der unabhängigen Variablen (Temperatur, Druck, Konzentration) ändern kann, ohne die Natur des Systems zu zerstören, während in noch anderen Systemen diese Variablen feste und bestimmte Werte haben. Wir definieren daher die Anzahl der Freiheitsgrade[2]) eines Systems als die Anzahl der veränderlichen Faktoren, Temperatur, Druck und Konzentration der Komponenten, die willkürlich fixiert sein müssen, damit der Zustand des Systems vollkommen bestimmt ist. Nach dieser Definition besitzt ein Gas oder ein Dampf zwei Freiheitsgrade, das System Wasser-Dampf nur einen, und das System Eis-Wasser-Dampf gar keinen Freiheitsgrad. Wir können auch von der Variabilität oder der Varianz eines Systems sprechen und ein System als invariant, univariant, bivariant, multivariant[3]) bezeichnen, je nachdem die Anzahl der Freiheitsgrade null, eins, zwei oder größer als zwei ist.

Bei dem Studium des Zustandes und des Verhaltens eines Systems ist es daher sehr wichtig, die Variabilität des Systems zu kennen, und es ist der große Vorzug der Phasenregel, daß der Zustand eines Systems vollständig bestimmt ist durch die Beziehung zwischen der Anzahl der vorhandenen Komponenten und Phasen, ohne daß irgend welche Rücksicht auf die Komplexität der Moleküle der beteiligten Substanzen genommen oder irgend eine Annahme über die Konstitution der Materie gemacht wird. Es ist ferner, wie

---

[1]) Siehe auch Hoitsema, Zeitschr. phys. Chem. 1895, **17**, 651.

[2]) In der kinetischen Gastheorie bezeichnet man mit diesem Ausdruck etwas ganz anderes, nämlich die verschiedenen Bewegungen eines Gasmoleküls.

[3]) Trevor, Jour. Physical Chem. 1902, **6**, 136.

wir sehen, ganz gleichgültig, ob es sich um „physikalisches" oder um „chemisches" Gleichgewicht handelt. Ja im Grunde genommen ist es nicht nötig, die beiden Klassen zu unterscheiden, aber es ist doch oft zweckmäßig, die Bezeichnungen zu benutzen, obgleich ihnen eine gewisse Unbestimmtheit anhaftet, die allerdings auch den Bezeichnungen „physikalischer" und „chemischer" Prozeß anhaftet[1]).

Die Phasenregel von GIBBS, die den Gleichgewichtszustand durch die Beziehung zwischen der Anzahl der koexistierenden Phasen und Komponenten definiert, läßt sich in folgender Weise aussprechen: Ein aus n Komponenten bestehendes System kann nur in $n+2$ Phasen existieren, wenn die Temperatur, der Druck und die Konzentration fixierte und bestimmte Werte haben; wenn n Komponenten und $n+1$ Phasen vorhanden sind, so kann Gleichgewicht existieren, während sich einer der Faktoren ändert, und wenn nur n Phasen vorhanden sind, so können zwei der veränderlichen Faktoren willkürlich fixiert werden. Diese Regel, deren Anwendung sich aus dem folgenden ergeben wird, läßt sich sehr kurz und bequem durch die Gleichung

$$P+F=C+2 \quad \text{oder} \quad F=C+2-P$$

ausdrücken, wenn P die Anzahl der Phasen, F die Anzahl der Freiheitsgrade und C die Anzahl der Komponenten bedeutet. Aus der zweiten Form der Gleichung ist leicht zu ersehen, daß die Anzahl der Freiheitsgrade um so kleiner ist, je größer die Anzahl der Phasen ist. Mit zunehmender Phasenzahl wird also der Zustand des Systems immer mehr bestimmt oder immer weniger variabel.

Klassifikation der Systeme nach der Phasenregel. — Wir haben bereits in dem einleitenden Kapitel gesehen, daß Systeme, die anscheinend von sehr verschiedenem Charakter sind, ein ganz ähnliches Verhalten zeigen können. So sind, wie dort gezeigt wurde, die Gesetze, welche das Gleichgewicht zwischen Wasser und seinem Dampf beherrschen, ganz analog denjenigen, welche die Dissoziation von Calciumkarbonat in Calciumoxyd und Kohlendioxyd beherrschen. In beiden Fällen ist eine bestimmte Temperatur an einen bestimmten Druck gebunden, einerlei welches die relativen und absoluten Mengen der betreffenden Substanzen sind. Anderseits wurden Beispiele von Systemen gegeben, die anscheinend ähnlich von Charakter waren, aber trotzdem ein ganz verschiedenes Verhalten zeigten. Die Beziehungen zwischen den verschiedenen Systemen werden aber vollkommen klar und verständlich im Lichte der Phasenregel. In dem zuerst erwähnten Fall, dem von Wasser im Gleichgewicht mit seinem Dampf, haben wir eine Komponente — Wasser — die in zwei Phasen, d. h. in zwei physikalisch verschiedenen Formen, flüssig und dampfförmig, anwesend ist. Daher ist nach der Phasenregel, weil $C=1$ und $P=2$, die Anzahl der Freiheitsgrade gleich $1+2-2=1$. Das System besitzt, wie bereits gesagt, einen Freiheitsgrad. In dem zweiten der erwähnten Systeme sind zwei Komponenten, Calciumoxyd und Kohlendioxyd (S. 8) und drei Phasen vorhanden, nämlich zwei feste CaO und $CaCO_3$, und eine gasförmige, CO_2. Die Anzahl der Freiheitsgrade dieses Systems ist also $2+2-3=1$. Dieses System besitzt also ebenfalls nur einen Freiheitsgrad. Jetzt verstehen wir, weshalb diese beiden Systeme ein ähnliches Verhalten zeigen; beide sind univariant oder sie besitzen nur einen Freiheitsgrad. Wir werden daher bei allen univarianten Systemen ein ähnliches Verhalten erwarten, einerlei wie unähnlich die Systeme sonst sein mögen. Ebenso werden alle bivarianten Systeme ein analoges Verhalten zeigen, und überhaupt werden Systeme, die denselben Freiheitsgrad besitzen, ein ähnliches Verhalten zeigen. In Übereinstimmung mit der Phasenregel können wir daher die verschiedenen Systeme je nach der Beziehung zwischen der Anzahl der Komponenten und der Anzahl der koexistierenden Phasen in invariante, univariante, bivariante und multivariante Systeme einteilen, und wir

[1]) OSTWALD, Grundlinien der anorganischen Chemie, S. 8.

dürfen erwarten, daß in jedem Fall die Glieder einer Gruppe ein übereinstimmende Verhalten zeigen. Dieses Mittel ermöglicht uns einen Einblick in das allgemein Verhalten eines Systems, sobald wir die Anzahl der Komponenten und die Anzah der koexistierenden Phasen bestimmt haben.

Die Phasenregel hat sich beim Studium der Umwandlungen im Gleichgewich zwischen verschiedenen Substanzen als ein vorzügliches Klassifikationsmittel er wiesen. Sie ermöglicht es nicht nur, eine große Anzahl isolierter Erscheinunge zu einer Gruppe zu vereinigen, sondern sie hat auch zur Entdeckung neue Substanzen geführt, sie hat den Schlüssel für die Bedingungen gegeben, unter dene diese Substanzen existieren können, und sie hat zur Entdeckung von Ähnlichkeite zwischen verschiedenen Systemen geführt, die sich sonst der Beobachtung entzoge haben würden.

Drittes Kapitel.

Typische Systeme aus einer Komponente.

A) Wasser.

Um das Verständnis der Phasenregel zu erleichtern und um zugleich Beispiele zu bekommen, durch die das allgemeine Verhalten von Systemen erläutert werden kann, wollen wir in diesem Kapitel eingehend das Verhalten einiger bekannter Systeme untersuchen, die nur aus einer Komponente bestehen.

Die bekanntesten Beispiele von Gleichgewichten in einem System von einer Komponente liefert das System mit den drei Phasen des Wassers: Eis, flüssiges Wasser und Wasserdampf. Das System besteht aus einer Komponente, weil alle drei Phasen dieselbe chemische Zusammensetzung haben, die durch die Formel H_2O ausgedrückt wird. Als Kriterium des Gleichgewichtes wollen wir einen bestimmten Druck wählen, und wollen die Änderung des Druckes mit der Temperatur studieren. Zur Darstellung der Beziehungen, zu denen wir kommen, wollen wir das Temperatur-Druckdiagramm benutzen, in welchem die Temperaturen die Abszissen und die Drucke die Ordinaten bilden. In einem solchen Diagramm werden invariante Systeme durch Punkte, univariante Systeme durch Linien und bivariante Systeme durch Flächen dargestellt.

Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf. Verdampfungskurve. — Wir betrachten zunächst die Bedingungen für die Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf. Nach der Phasenregel (S. 11) hat ein System, welches aus einer Komponente in zwei Phasen besteht, einen Freiheitsgrad oder es ist univariant. Es ist daher zu erwarten, daß flüssiges Wasser bei verschiedenen Werten der Temperatur und des Druckes mit Wasserdampf koexistieren kann, daß aber der Zustand des Systems bestimmt ist, wenn wir (bei einer gegebenen Menge der Substanz) einen der variablen Faktoren, Druck, Temperatur oder Volum, willkürlich festsetzen. Wenn wir z. B. die Temperatur festsetzen, so hat der Druck einen bestimmten Wert, oder wenn wir einen bestimmten Druck annehmen, so können Flüssigkeit und Dampf nur bei einer bestimmten Temperatur koexistieren. Daher entspricht jede Temperatur einem bestimmten Druck, und wenn wir in unserem Diagramm alle Punkte, welche die den verschiedenen Temperaturen entsprechenden Drucke bezeichnen, durch eine kontinuierliche Linie verbinden, so erhalten wir eine Kurve (Fig. 1), welche die

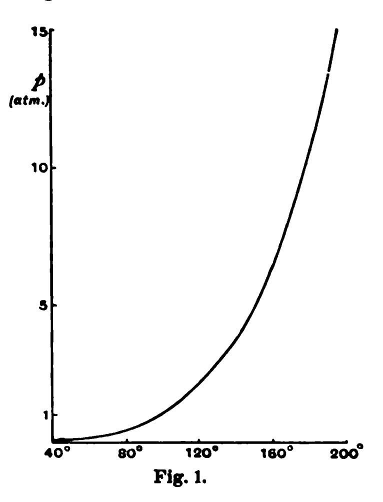


Fig. 1.

Änderung des Druckes mit der Temperatur darstellt. Dies ist die D **druckkurve** oder die **Verdampfungskurve** des flüssigen Wassers.

Die Versuchsresultate stehen nun mit den Forderungen der Phas vollkommen in Einklang, und bei jeder gegebenen Temperatur kann das Wasser-Dampf nur unter einem bestimmten Druck im Gleichgewicht exi

Sorgfältige Messungen des Dampfdruckes des Wassers bei verschi Temperaturen sind von MAGNUS[1]), REGNAULT[2]), RAMSAY und YOUNG[3]) JU THIESEN und SCHEEL[5]) und anderen ausgeführt worden. Die folgende enthält für den Dampfdruck von -10^0 bis $+100^0$ die aus den Mes REGNAULTS abgeleiteten und durch die Messungen von WIEBE und THIES SCHEEL[6]) korrigierten Werte. Die Werte für 120^0 bis 270^0 wurden von und YOUNG bestimmt, und die Werte für den kritischen Druck und die k Temperatur sind die von BATTELLI[7]) bestimmten.

Dampfdruck des flüssigen Wassers.

Temperatur	Druck in cm Quecksilber	Temperatur	Druck in c Quecksilb
-10^0	0,213	120^0	148,4
0^0	0,458[8])	130^0	201,9
$+20^0$	1,752	150^0	356,8
40^0	5,516	200^0	1162,5
60^0	14,932	250^0	2973,4
80^0	35,54	270^0	4110,3
100^0	76,00	$364,3^0$	14790,4 (
		(krit. Temp.)	Atm. krit.

Der Druck ist natürlich unabhängig von den relativen und absoluten der Flüssigkeit und des Dampfes und dem Gesamtvolumen des Systems. das Volum bei konstanter Temperatur vergrößert wird, so verwandelt si gewisse Menge Flüssigkeit in Dampf, und der Druck nimmt wieder seinen u lichen Wert an. Wenn dagegen der Druck dauernd auf einem Wert g wird, der von dem der angewandten Temperatur entsprechenden abwe verwandelt sich entweder alle Flüssigkeit in Dampf oder aller Dampf in keit, und wir haben schließlich entweder nur Dampf oder nur Flüssigkeit

Obere Grenze der Verdampfungskurve. — Je mehr Wärme m Wasser zuführt, wenn dieses in einem geschlossenen Gefäß enthalten is größer wird der Dampfdruck. Da mit zunehmendem Druck die Dic Dampfes größer werden muß, und da bei steigender Temperatur die Dic Flüssigkeit abnehmen muß, so wird schließlich eine Temperatur erreic welcher die Dichte der Flüssigkeit gleich der Dichte des Dampfes wir Temperatur, bei welcher dieses stattfindet, heißt die **kritische Temperat** System hört dabei auf heterogen zu sein und geht in *eine* homogene Pha Dieser Temperatur entspricht natürlich ein bestimmter Druck, der sog

[1]) Pogg. Ann. 1844, **61**, 225.
[2]) Memoires de l'Acad. **26**, 751.
[3]) Phil. Trans. 1884, **175**, 461; 1892, A. **183**, 107.
[4]) Bihang Svenska Akad. Handl. 1891, **17**, I. 1.
[5]) Abhandl. d. phys.-tech. Reichsanstalt, 1900, **3**, 71.
[6]) OSTWALD-LUTHER, Physiko-chemische Messungen, 2. Aufl. 156.
[7]) Ann. chim. et phys. 1892, [6], **26**, 425.
[8]) Der Dampfdruck des Wassers bei 0^0 ist neuerdings sehr genau von THIESEN un (a. a. O.) bestimmt und gleich $4{,}579 \pm 0{,}001$ mm Quecksilber (von 0^0) oder 0,006025 funden worden.

kritische Druck. Die Kurve, welche das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf darstellt, muß daher bei der kritischen Temperatur plötzlich aufhören. Bei höheren Temperaturen kann kein Druck, sei er noch so groß, die Bildung zweier Phasen, von denen wir die eine die flüssige nannten, bewirken. Oberhalb der kritischen Temperatur wird der Dampf ein Gas, oder richtiger, gibt es keinen Unterschied zwischen flüssig und gasförmig mehr. Die kritische Temperatur des Wassers ist 364,3° und der kritische Druck ist gleich 194,6 Atmosphären. Die Dampfdruckkurve des Wassers muß bei derjenigen Temperatur aufhören, welche diesen Bedingungen entspricht.

Sublimationskurve des Eises. — Dampf wird nicht nur von flüssigem Wasser, sondern auch von festem Wasser oder Eis abgegeben. Dies ist allgemein bekannt durch die Tatsache, daß Eis oder Schnee selbst bei Temperaturen unter dem Schmelzpunkt nach und nach in Form von Dampf verschwindet. Selbst bei Temperaturen, die beträchtlich unter Null liegen, ist der Dampfdruck des Eises, wenn auch gering, doch deutlich bemerkbar, und daher können Eis und Wasserdampf im Gleichgewicht koexistieren. Wenn wir die Bedingungen untersuchen, unter denen ein solches System existieren kann, so erkennen wir, daß wir es wieder mit einem univarianten System zu tun haben — da eine Komponente in zwei Phasen existiert — und daß daher ebenso wie in dem System Wasser und Dampf auch in dem Systeme Eis und Dampf jeder Temperatur ein bestimmter Dampfdruck entspricht. Dieser Druck ist unabhängig von den angewandten relativen oder absoluten Mengen des festen Körpers und des Dampfes und hängt nur von der Temperatur ab. Ferner wird ebenso wie beim Dampfdruck des Wassers die Bedingung des Gleichgewichtes zwischen Eis und Wasserdampf durch eine Linie oder Kurve dargestellt, welche die Änderung des Druckes mit der Temperatur angibt. Eine solche Kurve, welche die Bedingungen des Gleichgewichtes zwischen einem festen Körper und einem Dampf angibt, wird Sublimationskurve genannt. Bei denjenigen Temperaturen, welche durch die Punkte dieser Kurve angegeben werden, sublimiert der feste Körper (Eis) oder er geht in Dampf über, ohne vorher zu schmelzen. Da Eis bei 0° schmilzt (s. unten), so muß die Sublimationskurve bei dieser Temperatur enden.

Die folgende Tabelle enthält die Werte des Dampfdruckes von Eis zwischen 0° und —50° [1]).

Dampfdruck des Eises.

Temperatur	Druck in mm Quecksilber	Temperatur	Druck in mm Quecksilber
—50°	0,050	—8°	2,379
—40°	0,121	—6°	2,821
—30°	0,312	—4°	3,334
—20°	0,806	—2°	3,925
—15°	1,279	0°	4,602
—10°	1,999		

Gleichgewicht zwischen Eis und flüssigem Wasser. Schmelzkurve. — Es gibt noch ein anderes univariantes System aus der einen Komponente Wasser, dessen Existenz bei bestimmten Werten von Temperatur und Druck die Phasenregel voraussehen läßt, nämlich das System fest-flüssig. Wenn Eis auf eine gewisse Temperatur erwärmt wird, so schmilzt es und geht in den flüssigen Zustand über, und da dieses System fest-flüssig univariant ist, so muß für jede

[1]) JUHLIN, Bihang Svenska Akad. Handl. 1891, **17**, I, 58. Siehe auch RAMSAY u. YOUNG, a. a. O.

Temperatur ein bestimmter Druck existieren, bei welchem Eis und ' koexistieren oder im Gleichgewicht sein können, und zwar unabhängig vc anwesenden Mengen der beiden Phasen. Da nun die Temperatur, bei w die feste Phase mit der flüssigen Phase im Gleichgewicht ist, der Schmel des festen Körpers ist, so stellt die Kurve, welche die Temperaturen und] angibt, bei denen der feste und der flüssige Körper im Gleichgewicht sir Änderung des Schmelzpunktes mit dem Druck dar. Eine solche Kurve Schmelzpunktkurve oder Schmelzdruckkurve.

Der Zusammenhang zwischen dem Druck und dem Schmelzpunkt oc Änderung des Schmelzpunktes mit dem Druck wurde erst in der Mit neunzehnten Jahrhunderts beobachtet. Dei der einen solchen Zusammenhang erkannt JAMES THOMSON[1]), der 1849 durch theoı Betrachtungen zeigte, daß ein solcher Zusa hang existierenmüsse, und voraussagte, d Schmelzpunkt des Eises durch Druck en werden müsse. Was er vorausgesagt fand durch die Untersuchungen seines] W. THOMSON[2]) (Lord KELVIN) volle Bestä Dieser fand, daß der Schmelzpunkt des Ei einem Druck von 8,1 Atmosphären — und bei einem Druck von 16,8 Atmos —0,129° ist.

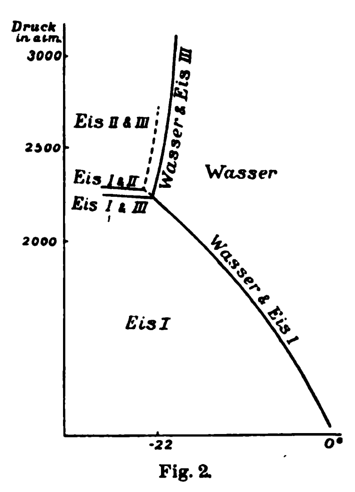


Fig. 2.

Die ersten Versuche, welche in diese tung gemacht wurden, waren mehr qual Art, aber in neuerer Zeit sind sehr sor Messungen des Einflusses des Druckes a Schmelzpunkt des Eises namentlich von TAM ausgeführt worden. Die von ihm erzielten Resultate sind in der folgenden ' gegeben und in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Schmelzdruck des Eises.

Temperatur	Druck in kg per qcm[4])	Änderung des Schmelzpunk eine Druckzunahme von 1 kg
—0°	1	0,0074°
—2,5°	336	0,0090°
—5,0°	615	0,0091°
—7,5°	890	0,0094°
—10,0°	1155	0,0100°
—12,5°	1410	0,0116°
—15,0°	1625	0,0119°
—17,5°	1835	0,0121°
—20,0°	2042	0,0133°
—22,1°	2200	

Aus den Zahlen der Tabelle und aus der Figur (Kurve Wasser und geht hervor, daß durch Erhöhung des Druckes der Schmelzpunkt des Ei

[1]) Trans. Roy. Soc. Edin. 1849, **16**, 575.
[2]) Proc. Roy. Soc. Edin. 1850, **2**, 267.
[3]) Ann. d. Phys. 1899, [3] **68**, 564; 1900, [4], **2**, 1, 424. Siehe auch DEWA Roy. Soc. 1880, **30**, 533.
[4]) Der Atmosphärendruck auf 1 qcm ist 1,033 kg, oder der Druck von 1 kg a ist gleich 0,968 Atm.

niedrigt wird. Wir bemerken aber auch, daß eine sehr bedeutende Änderung des Druckes erforderlich ist, um eine sehr geringe Änderung des Schmelzpunktes zu bewirken. Die Kurve ist infolgedessen sehr steil. Eine Druckzunahme von einer Atmosphäre erniedrigt den Schmelzpunkt nur um 0,0076°[1]), oder es ist ein Druck von 135 Atmosphären erforderlich, um den Schmelzpunkt um 1° zu erniedrigen. Wir sehen ferner, daß sich die Schmelzkurve bei zunehmendem Druck langsam krümmt, was anzeigt, daß sich der Schmelzpunkt mit dem Druck nicht gleichförmig ändert. Bei —15° und einem Druck von 1625 kg per qcm bewirkt eine Druckerhöhung von 1 kg eine Erniedrigung des Schmelzpunktes um 0,012°. Die Krümmung der Schmelzkurve ist, wie wir später (4. Kap.) sehen werden, eine fast allgemeine Erscheinung.

Gleichgewicht zwischen Eis, Wasser und Dampf. Der dreifache Punkt. — Wenn wir die Dampfdruckkurven von Eis und Wasser (Fig. 3) untersuchen, so sehen wir, daß sich die beiden Kurven bei einer Temperatur von ungefähr 0° und einem Druck von ungefähr 4,6 mm Quecksilber schneiden. Bei diesem Punkt sind flüssiges Wasser und festes Eis beide im Gleichgewicht mit Dampf von demselben Druck. Sie müssen daher auch untereinander im Gleichgewicht sein, was auch durch den Versuch bestätigt wird. Bei diesem Punkt können also Eis, Wasser und Dampf im Gleichgewicht sein, und da drei Phasen anwesend sind, heißt der Punkt ein dreifacher Punkt[2]).

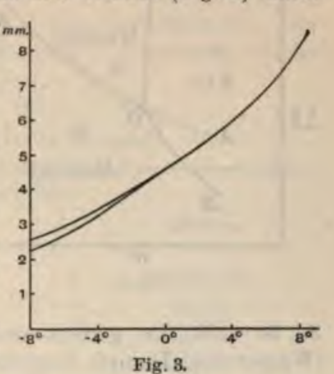


Fig. 3.

Der dreifache Punkt liegt jedoch nicht genau bei 0° C, da diese Temperatur als der Schmelzpunkt des Eises unter dem Atmosphärendruck definiert ist. Bei dem dreifachen Punkt dagegen ist der Druck gleich dem Dampfdruck von Eis und Wasser, und dieser Druck ist, wie aus den Tabellen auf S. 14 u. S. 15 zu ersehen ist, nahezu 4,6 mm, also fast um 1 Atm. niedriger als im ersteren Falle. Eine Druckänderung von einer Atmosphäre entspricht aber, wie wir soeben gesehen haben, einer Änderung des Schmelzpunktes um 0,0076°. Wenn sich also das Eis unter dem Druck seines eignen Dampfes befindet, so wird sein Schmelzpunkt fast ganz genau +0,0076° sein, und der Dampfdruck wird ganz wenig größer als 4,579 mm, d. h. als der Dampfdruck bei 0° sein (S. 14). Der Unterschied ist so gering, daß er hier vernachlässigt werden kann. Bei der Temperatur von +0,0076° und unter einem Druck von 4,6 mm Quecksilber sind also Eis, Wasser und Dampf im Gleichgewicht. Derjenige Punkt in unserem Diagramm, welcher diese Temperatur und diesen Druck anzeigt, ist also der dreifache Punkt des Systems Eis-Wasser-Dampf.

Da wir beim dreifachen Punkt drei Phasen einer Komponente haben, so ist das System bei diesem Punkt invariant. Es besitzt keinen Freiheitsgrad. Wenn die Temperatur geändert wird, so ändert sich das System in der Weise, daß eine von den Phasen verschwindet und ein univariantes System entsteht. Wenn Wärme zugeführt wird, so schmilzt das Eis und es bleiben nur noch Wasser und Dampf übrig. Wenn Wärme entzogen wird, so gefriert das Wasser und es bleibt Eis und Dampf übrig. Wenn die Temperatur geändert, aber der Druck konstant gehalten wird, so haben wir schließlich nur eine Phase (4. Kap.).

Der dreifache Punkt ist nicht nur der Durchschnittspunkt der Verdampfungskurve und der Sublimationskurve, sondern er ist auch der Endpunkt der Schmelzkurve. Die Schmelzkurve ist, wie wir gesehen haben, die Gleichgewichtskurve

---

[1]) Tammann, a. a. O. 1900, **2**, 1, 424; vgl. Goossens, Arch. néerland. 1886, **20**, 449.
[2]) J. Thomson, Proc. Roy. Soc. 1874, **22**, 28.

für Eis und Wasser, und da beim dreifachen Punkt Eis und Wasser b Gleichgewicht mit Dampf von demselben Druck sind, so müssen sie r auch untereinander im Gleichgewicht sein[1]).

Bivariante Systeme des Wassers. — Wenn wir Fig. 4 betrach finden wir, daß die Kurven *OA*, *OB*, *OC*, welche schematisch die Bedi darstellen, unter denen Wasser und Dampf, Eis und Dampf und Wasser im Gleichgewicht sind, die Grenzen dreier „Felder", *I*, *II*, *III*, bilden. diese Felder werden die Bedingungen für die Existenz der einzelnen Eis, Wasser und Dampf, angegeben. Bei raturen und Drucken, die einem Punkt i entsprechen, ist nur die feste Phase sta wir hier eine Komponente in nur eine haben, so ist das System bivariant, einer gegebenen Temperatur kann da unter einer Reihe von Drucken und be gegebenen Druck bei einer Reihe von raturen existieren. Diese Drucke und raturen sind durch die Kurven *OB* begrenzt. Ähnlich verhält es sich r Feldern *II* und *III*.

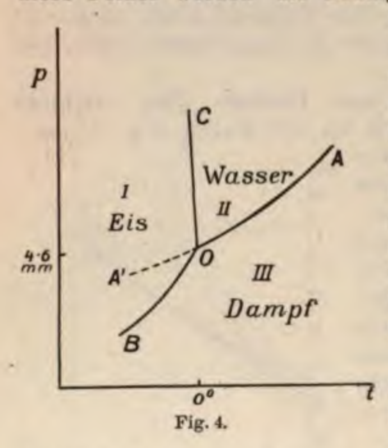


Fig. 4.

Wir sehen ferner, daß die versch Felder die Gebiete der Stabilität de Phase sind, die den beiden Kurven, vo das Feld eingeschlossen wird, gemeins So ist z. B. die gemeinsame Phase der durch *BO* (Eis und Dampf) (Wasser und Dampf) dargestellten Systeme die Dampfphase, und das Fe ist daher das Feld der Dampfphase. Ebenso ist *BOC* das Feld der und *COA* das Feld der Wasserphase.

Unterkühltes Wasser. Metastabiler Zustand. — Wenn Eis bei lichem Luftdruck erwärmt wird, so schmilzt es, wenn die Temperatur reicht, und es ist nicht möglich, das Eis über diesen Punkt hinaus zu er ohne daß es schmilzt. Anderseits ist es seit langer Zeit bekannt, daß unter Null abgekühlt werden kann, ohne daß es erstarrt. Dies wurde zue von FAHRENHEIT[3]) entdeckt, welcher fand, daß das Wasser einer Temper —9,4° ausgesetzt werden konnte, ohne zu gefrieren. Sobald aber ein Eispartikelchen mit dem Wasser in Berührung gebracht wurde, beg Kristallisation. Überschmolzenes oder unterkühltes (überkaltetes) Wass Wasser, welches unter 0° abgekühlt ist, ist nur in bezug auf die feste unbeständig. Wenn die Anwesenheit der festen Phase sorgfältig vermieden kann das Wasser beliebig lange Zeit aufbewahrt werden, ohne daß es erst das System neben unterkühltes Wasser (Dampf) verhält sich in jeder Hinsicht

[1]) Eine bekannte Tatsache, auf der alle Temperaturmessungen beruhen, ist es, zwei Körper hinsichtlich der Temperatur mit einem dritten im Gleichgewicht sind, untereinander im Gleichgewicht sind, und daß, wenn zwei Körper von verschiedener T in Berührung gebracht werden, vom wärmeren zum kälteren so lange Wärme übergel beide dieselbe Temperatur besitzen. Der Faktor, von welchem das Eintreten einer c Veränderung oder einer Änderung des der Temperatur entsprechenden Zustandes abhä nun das chemische Potential oder das thermodynamische Potential. Wir kön sagen, daß ein System im Gleichgewicht ist, wenn das chemische Potential jeder K in allen Phasen, in denen sie vorkommt, dasselbe ist. Im dreifachen Punkt haben Wasser und Dampf dasselbe chemische Potential.

[2]) Ein Feld wird von zwei Kurven „eingeschlossen", wenn sich diese unter eine schneiden, der kleiner als 180° ist. Es wird nützlich sein, sich zu erinnern, daß ein i System im Diagramm durch einen Punkt, ein univariantes System durch eine Lini bivariantes System durch eine Fläche dargestellt wird.

[3]) Phil. Trans. 1724, **39**, 78.

stabiles System. Ein System, welches an und für sich stabil ist und nur in Berührung mit einer bestimmten anderen Phase instabil wird, heißt metastabil, und das Gebiet, in welchem dieser Zustand existiert, heißt das metastabile Gebiet Unterkühltes Wasser befindet sich daher in einem metastabilen Zustand. Wenn unterkühltes Wasser unter eine gewisse Temperatur abgekühlt wird, so tritt aber auch von selbst Erstarrung ein, ohne daß es mit der festen Phase in Berührung gebracht wird. Das System hört dann auf metastabil zu sein und wird instabil.

Man hat nicht nur das Wasser ohne Erstarrung auf Temperaturen abkühlen können, die beträchtlich unter dem Schmelzpunkt des Eises liegen, sondern man hat auch den Dampfdruck dieses unterkühlten Wassers gemessen. Es ist nun von Interesse und von Wichtigkeit, zu ermitteln, welche Beziehung zwischen dem Dampfdruck von Eis und dem Dampfdruck von unterkühltem Wasser existiert. Diese Beziehung ist aus den Zahlen der folgenden Tabelle[1]) deutlich zu ersehen, und sie ist in Fig. 3 (auf S. 17) sowie schematisch in Fig. 4 dargestellt. Der Dampfdruck des unterkühlten Wassers wird durch die Kurve OA' dargestellt, welche die ungebrochene Fortsetzung von AO bildet.

Dampfdruck von Eis und unterkühltem Wasser.

Temperatur	Druck in mm Quecksilber		
	Wasser	Eis	Differenz
0°	4,618	4,602	0,016[2])
−2°	3,995	3,925	0,070
−4°	3,450	3,334	0,116
−8°	2,558	2,379	0,179
−10°	2,197	1,999	0,198
−15°	1,492	1,279	0,213
−20°	1,005	0,806	0,199

Bei allen Temperaturen unter 0° (genauer +0,0076°), bei welcher Temperatur Wasser und Eis denselben Dampfdruck haben, ist der Dampfdruck des unterkühlten Wassers größer als der des Eises bei derselben Temperatur.

Aus den relativen Lagen der Kurven OB und OA (Fig. 4) geht hervor, daß bei allen Temperaturen über 0° die (metastabile) Sublimationskurve des Eises, wenn sie erhalten werden könnte, höher liegen würde als die Verdampfungskurve des Wassers. Hieraus folgt, daß die Zustandskurve BOA bei 0° einen „Knick" aufweisen muß und daß in der Nähe dieses Knicks die Kurve über diesem Punkt weniger schnell ansteigen muß als die Kurve unter dem Knick. Da aber die Unterschiede in den Dampfdrucken von unterkühltem Wasser und Eis sehr klein sind, so wurde diese Änderung in der Richtung der Dampfdruckkurve beim Übergang von Eis zu Wasser anfangs nicht beobachtet, und Regnault nahm an, daß die Sublimationskurve kontinuierlich in die Verdampfungskurve übergehe. James Thomson[3]) und Kirchhoff[4]) haben jedoch durch thermodynamische Betrachtungen nachgewiesen, daß hier ein Knick existieren muß. Derselbe ist auch später von Ramsay und Young sowohl für Wasser und Eis als auch für andere Substanzen experimentell nachgewiesen worden[5]).

[1]) Juhlin, a. a. O. S. 61; vgl. Ramsay u. Young, a. a. O.; Thiesen u. Scheel, a. a. O.

[2]) Dieser geringe Unterschied rührt von Fehlern in der experimentellen Bestimmung der Dampfdrucke her. Eine Differentialmethode ließ keinen Unterschied zwischen dem Dampfdruck von Eis und Wasser von 0° erkennen.

[3]) Phil. Mag. 1874, [4], **47**, 447; Proc. Roy. Soc. 1873, **22**, 27.

[4]) Pogg. Ann. 1858, **103**, 206.

[5]) Siehe Phil. Trans. 1884, **175**, 461.

[illegible] Gesagten ist es leicht zu verstehen, weshalb Eis und Wasse[illegible] [illegible] im Gleichgewicht existieren können. Wenn sich nämlich Eis un[illegible] [illegible] geschlossenen Raum befinden, ohne sich zu berühren, s[illegible] [illegible] Temperatur, da der Dampfdruck des unterkühlten Wasser[illegible] [illegible] Eises ist, der Dampf des ersteren in Berührung mit dem letztere[illegible] [illegible] Infolgedessen muß sich Dampf auf dem Eis verdichten, und e[illegible] [illegible] Temperatur unter 0° daher eine langsame Destillation vo[illegible] [illegible] Eis statt, bis schließlich alles Wasser verschwunden ist un[illegible] [illegible] Dampf übrig sind [1]).

[illegible] Systeme der Substanz Wasser. — Wir haben bis jetzt nur die [illegible] diskutiert, die von den drei Phasen Eis, Wasser und Wasserdamp[illegible] [illegible] Man hat jedoch neuerdings gefunden, daß bei niedriger Tempe[illegible] [illegible] hohem Druck das Eis noch in zwei andere kristallinische Varietäte[illegible] [illegible] die von TAMMANN [2]) Eis II und Eis III genannt werden, währen[illegible] [illegible] Eis als Eis I bezeichnet wird. Da nun jede dieser festen Forme[illegible] [illegible] Phase bildet (S. 6), so können nach der Phasenregel außer de[illegible] [illegible] Systemen unter anderen noch die folgenden existieren: Wasse[illegible] [illegible] Wasser, Eis I, Eis III; Wasser, Eis II, Eis III. Diese Systeme mi[illegible] [illegible] sind invariant und existieren im Gleichgewicht nur bei einem be[illegible] [illegible] Punkt. Weitere Systeme sind Wasser, Eis II; Wasser, Eis III [illegible] Eis I, Eis III; Eis II, Eis III. Diese Systeme mit je 2 Phase[illegible] [illegible] und existieren daher bei in bestimmter Weise längs einer Kurv[illegible] [illegible] Werten der Temperatur und des Druckes. Schließlich gi[illegible] [illegible] Systeme Eis II und Eis III. Einige dieser Systeme sind vo[illegible] [illegible] worden. Der dreifache Punkt für das System Wasser-E[illegible] [illegible] liegt bei −22° und einem Druck von 2200 kg per qcm (2130 Atm. [illegible] auf S. 16 angibt [3]). Im Gegensatz zum Verhalten von gewöh[illegible] [illegible] wird in den Systemen Wasser-Eis II und Wasser-Eis III die Gleic[illegible] [illegible] durch Steigerung des Druckes erhöht.

B) Schwefel.

Polymorphie. — Es ist soeben erwähnt worden, daß Eis nicht nur in d[illegible] [illegible] sondern in mindestens zwei anderen kristallinischen Varietäte[illegible] [illegible] Diese Erscheinung, die Existenz einer Substanz in zwei od[illegible] [illegible] Kristallformen, wird als Polymorphie bezeichnet. Pol[illegible] [illegible] von MITSCHERLICH [4]) beim Natriumphosphat und später bei [illegible] beobachtet. Außer diesen beiden Fällen wurden bald andere Fäll[illegible] [illegible] an unorganischen und später an organischen Substanzen beobachte[illegible] [illegible] jetzt, daß die Polymorphie eine sehr häufige Erscheinung ist [5]) [illegible] Formen einer Substanz unterscheiden sich nicht nur in d[illegible] [illegible] sondern auch im Schmelzpunkt, im spezifischen Gewicht und [illegible] Eigenschaften. Im flüssigen Zustand dagegen existier[illegible] [illegible] nicht.

[illegible] Definition der Phasen (S. 6) bildet jede dieser polymorph[illegible] [illegible] Phase der betreffenden Substanz. Es ist leicht ei[illegible]

1) [illegible] Destillation von der unterkühlten Flüssigkeit nach der festen Substanz ist s[illegible] [illegible] beobachtet worden (V. GOLDSCHMIDT, Zeitschr. f. Kristallogr. 18[illegible]

2) [illegible] Phys. 1900, [4], 2, 1, 424.

3) [illegible] dreifacher Punkt ist von TAMMANN für das Phenol bestimmt word[illegible] [illegible] 1902, [4], 9, 249.

4) [illegible] et phys. 1821, 19, 414.

5) [illegible] Molekularphysik, I, 153; ARZRUNI, Physikal. Chemie der Kristalle. GRAH[illegible] [illegible] Chemie, I.

zusehen, daß die Anzahl der möglichen Systeme, die von einer Komponente gebildet werden, beträchtlich erhöht werden kann, wenn die Komponente fähig ist, in verschiedenen Kristallformen zu existieren. Es fragt sich daher, welches die Bedingungen sind, unter denen die verschiedenen polymorphen Formen allein oder in Gegenwart der flüssigen und der dampfförmigen Phase koexistieren können. Um das allgemeine Verhalten derartiger Systeme zu erläutern, wollen wir die Systeme studieren, welche von den verschiedenen kristallinischen Formen von Schwefel, Zinn und Benzophenon gebildet werden.

Schwefel existiert in zwei bekannten kristallinischen Formen, der rhombischen oder oktaedrischen und der monoklinen oder prismatischen. Von diesen schmilzt die erstere bei 114,5°, die letztere bei 120°[1]. Bei gewöhnlicher Temperatur kann der rhombische Schwefel unverändert existieren. Wenn er aber auf eine etwas unterhalb des Schmelzpunktes liegende Temperatur erwärmt wird, so geht er in die prismatische Varietät über. Anderseits kann der prismatische Schwefel bei Temperaturen über 96° unverändert existieren, während er bei gewöhnlicher Temperatur langsam in die rhombische Form übergeht.

Wenn wir nun das Verhalten des Schwefels mit Hilfe der Phasenregel untersuchen, so finden wir, daß die folgenden Systeme theoretisch möglich sind:

I. Bivariante Systeme: Eine Komponente in einer Phase.
- a) Rhombischer Schwefel.
- b) Monokliner Schwefel.
- c) Schwefeldampf.
- d) Flüssiger Schwefel.

II. Univariante Systeme: Eine Komponente in zwei Phasen.
- a) Rhombischer Schwefel und Dampf.
- b) Monokliner Schwefel und Dampf.
- c) Rhombischer Schwefel und flüssiger Schwefel.
- d) Monokliner Schwefel und flüssiger Schwefel.
- e) Rhombischer und monokliner Schwefel.
- f) Flüssiger Schwefel und Dampf.

III. Invariante Systeme: Eine Komponente in drei Phasen.
- a) Rhombischer Schwefel, monokliner Schwefel und Dampf.
- b) Rhombischer Schwefel, flüssiger Schwefel und Dampf.
- c) Monokliner Schwefel, flüssiger Schwefel und Dampf.
- d) Rhombischer Schwefel, monokliner Schwefel und flüssiger Schwefel.

Dreifacher Punkt: rhombischer Schwefel, monokliner Schwefel und Dampf. Umwandlungspunkt. — Wir haben gesehen, daß in dem Falle Eis, Wasser und Dampf beim dreifachen Punkt der Dampfdruck des Eises und der Dampfdruck des Wassers gleich sind. Unter diesem Punkt ist das Eis stabil und über diesem Punkt ist das Wasser stabil. Wir sahen ferner, daß unter 0° der Dampfdruck des stabilen Systems niedriger ist als der Dampfdruck des metastabilen Systems und daß infolgedessen die Dampfdruckkurve beim dreifachen Punkt einen Knick aufweist, und zwar so, daß die Dampfdruckkurve oberhalb des dreifachen Punktes langsamer ansteigt als unterhalb desselben. Nun ist zwar der Dampfdruck des festen Schwefels nicht ermittelt worden, allein wir können trotzdem annehmen, daß er einen gewissen, wenn auch sehr geringen Dampfdruck besitzt[2], und daß bei derjenigen Temperatur, bei der die Dampfdrucke des rhombischen und des monoklinen Schwefels gleich werden, diese beiden festen

[1] Brodie, Proc. Roy. Soc. 1855, **7**, 24.

[2] Daß der feste Schwefel einen gewissen Dampfdruck besitzt, wurde von Hallock gezeigt, der beobachtete, daß sich bei gewöhnlicher Temperatur in einem Rohr, welches Schwefel und Kupfer enthielt, Kupfersulfid bildete (Amer. Journ. Science 1889 [3], **37**, 405. Vgl. auch Michelis, Zeitschr. phys. Chem. 1904, **50**, 219.

Formen gleichzeitig nebeneinander und mit dem Dampf im Gleichgewicht existieren können. Unterhalb dieser Temperatur wird nur eine Form, die mit dem niedrigeren Dampfdruck, stabil sein, und oberhalb dieser Temperatur wird nur die andere Form neben Dampf stabil sein. Beim Passieren des dreifachen Punktes wird daher die eine Form in die andere übergehen. Diese Temperatur ist in unserem Diagramm (Fig. 5) mit O bezeichnet, indem die beiden Kurven AO und OB schematisch den Dampfdruck des rhombischen, beziehungsweise des monoklinen Schwefels darstellen. Wenn die Dampfphase abwesend ist und das System unter einem konstanten Druck, z. B. dem Atmosphärendruck gehalten wird, so existiert ebenfalls eine bestimmte Temperatur, bei der die beiden festen Formen im Gleichgewicht sind, und auch beim Passieren dieser Temperatur findet eine vollständige und umkehrbare Umwandlung der einen Form in die andere statt. Diese Temperatur für das Gleichgewicht in Abwesenheit der Dampfphase wird als **Umwandlungstemperatur** oder **Übergangstemperatur** bezeichnet.

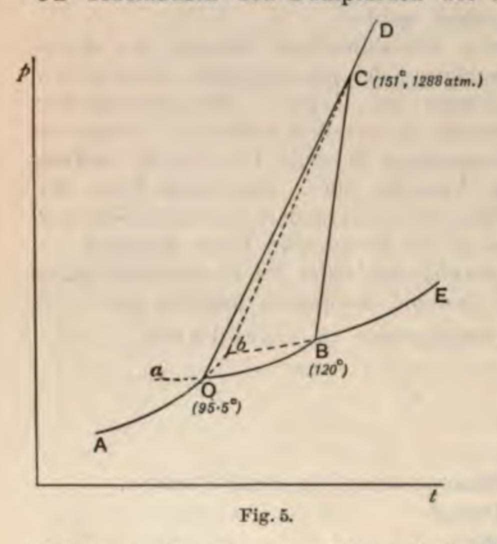


Fig. 5.

Wenn wir nur auf die Messungen des Druckes und der Temperatur angewiesen wären, so würde die Bestimmung der Umwandlungstemperatur mit großen Schwierigkeiten verbunden sein. Wenn wir jedoch bedenken, daß auch die anderen physikalischen Eigenschaften der festen Phasen, z. B. die Dichte, beim Passieren der Umwandlungstemperatur eine plötzliche Änderung erleiden, wenn die eine Form in die andere übergeht, so kann jede Methode, durch welche eine solche plötzliche Änderung der physikalischen Eigenschaften entdeckt werden kann, dazu dienen, die Umwandlungstemperatur zu bestimmen. Es sind zahlreiche derartige Methoden ersonnen worden, und die wichtigsten derselben sind im Anhang beschrieben.

Die Umwandlungstemperatur des Schwefels, d. h. die Temperatur, bei welcher der rhombische Schwefel in den monoklinen Schwefel übergeht, ist nach Reicher[1] 95,5°. Unterhalb dieser Temperatur ist der oktaedrische Schwefel, oberhalb derselben der monokline Schwefel die stabile Form.

Kondensierte Systeme. — Wir haben bereits gesehen, daß bei de Änderung des Schmelzpunktes des Eises mit dem Druck eine sehr bedeutende Steigerung des letzteren erforderlich ist, um eine verhältnismäßig geringe Änderun in der Gleichgewichtstemperatur zu bewirken. Dies ist eine Eigentümlichkei aller Systeme, bei denen die Dampfphase abwesend ist und die nur aus festen un flüssigen Phasen bestehen und deren gegenseitige Umwandlungen sich ohne groß Volumenänderungen vollziehen. Derartige Systeme werden als **kondensiert Systeme**[2]) bezeichnet, und bei der Bestimmung der Gleichgewichtstemperat solcher Systeme erhält man praktisch dieselbe Temperatur, einerlei ob d Messungen unter dem Atmosphärendruck oder nur unter dem Druck des eigene Dampfes der festen und flüssigen Phasen ausgeführt werden. Die in offen Gefäßen unter dem Atmosphärendruck bestimmte Umwandlungstemperatur unte scheidet sich daher nur sehr wenig von dem dreifachen Punkt oder derjenig

[1]) Zeitschr. f. Kristallogr. 1884, 8, 593.
[2]) Van't Hoff, Etudes de dynamique chimique, S. 141.

Temperatur, bei welcher die beiden festen oder flüssigen Phasen unter dem Druck ihres Dampfes im Gleichgewicht sind. Hierdurch wird die Bestimmung des Umwandlungspunktes bedeutend vereinfacht.

Verzögerte Umwandlung. — Der Umwandlungspunkt zweier fester Phasen ist in mancher Hinsicht dem Schmelzpunkt eines festen Stoffes oder demjenigen Punkt vergleichbar, bei welchem der feste Körper in eine Flüssigkeit übergeht. In beiden Fällen ist die Phasenänderung in der Weise an eine bestimmte Temperatur und einen bestimmten Druck gebunden, daß unterhalb dieser Temperatur die eine Phase und oberhalb derselben die andere Phase stabil ist. Der Umwandlungspunkt unterscheidet sich aber von einem Schmelzpunkt dadurch, daß es möglich ist, eine Flüssigkeit zu unterkühlen, während kein einziges Beispiel bekannt ist, daß ein fester Körper über den dreifachen Punkt hinaus erwärmt worden ist, ohne in den flüssigen Zustand überzugehen. Die Umwandlung wird also nur auf der einen Seite des Schmelzpunktes verzögert. Bei zwei festen Phasen dagegen kann der Umwandlungspunkt in beiden Richtungen überschritten werden, so daß jede Phase im metastabilen Zustand erhalten werden kann. Bei unterkühltem Wasser bewirkt, wie wir gesehen haben, die Einführung der stabilen festen Phase die sofortige Umwandlung des metastabilen in den stabilen Gleichgewichtszustand. Bei zwei festen Phasen dagegen findet die Umwandlung der metastabilen Modifikation in die stabile selbst in Gegenwart der stabilen Form oft nur sehr langsam statt. Diese Langsamkeit, mit welcher der stabile Gleichgewichtszustand erreicht wird, erhöht in vielen Fällen die Schwierigkeit, mit der die Bestimmung des Umwandlungspunktes verbunden ist. Die Erscheinungen der verzögerten Umwandlung oder „Überschreitung“ werden später (S. 43) eingehender diskutiert werden.

Umwandlungskurve. Rhombischer und monokliner Schwefel. — Ebenso wie wir fanden, daß sich der Schmelzpunkt mit dem Druck ändert, finden wir auch, daß eine Änderung des Druckes eine Änderung des Umwandlungspunktes bewirkt. Für den Übergang des rhombischen Schwefels in den monoklinen wird der Umwandlungspunkt durch einen Druck von 1 Atm. um 0,04°—0,05° erhöht[1]). Die Umwandlungskurve, d. h. die Kurve, welche die Änderung des Umwandlungspunktes mit dem Druck darstellt, entfernt sich daher von der Druckachse nach rechts. Dies ist die Kurve *OC* (Fig. 5).

Dreifacher Punkt: Monokliner Schwefel, Flüssigkeit und Dampf. Schmelzpunkt des monoklinen Schwefels. — Oberhalb 95,5° ist, wie wir gesehen haben, der monokline Schwefel die stabile Form. Wenn er bei Atmosphärendruck auf 120° erhitzt wird, so schmilzt er. Diese Temperatur ist also der Gleichgewichtspunkt zwischen monoklinem Schwefel und flüssigem Schwefel bei Atmosphärendruck. Da wir es mit einem kondensierten System zu tun haben, so fällt diese Temperatur ziemlich genau mit demjenigen Punkt zusammen, bei welchem der feste Körper und die Flüssigkeit im Gleichgewicht mit ihrem Dampf sind, d. h. mit dem dreifachen Punkt fest (monoklin)-flüssig-Dampf. Dieser Punkt ist in der Figur mit *B* bezeichnet.

Dreifacher Punkt: rhombischer Schwefel – monokliner Schwefel – flüssiger Schwefel. — Der Schmelzpunkt des monoklinen Schwefels wird im Gegensatz zum Schmelzpunkt des Eises durch zunehmenden Druck erhöht, und die Schmelzkurve ist daher nach rechts geneigt. Die Umwandlungskurve von rhombischem und monoklinem Schwefel ist, wie wir gesehen haben, ebenfalls nach rechts geneigt, und zwar stärker als die Schmelzkurve des monoklinen Schwefels. Daher müssen sich die beiden Kurven bei einem gewissen Druck und einer gewissen Temperatur schneiden. Dieser Punkt liegt bei 151° und bei einem Druck von 1320 kg per qcm oder 1288 Atmosphären[2]). Er bildet daher einen

[1]) REICHER, a. a. O.; siehe auch TAMMANN, Ann. d. Phys. 1899, [3], **68**, 663.
[2]) TAMMANN, Ann. d. Phys. 1899, [3], **68**, 633.

zweiten dreifachen Punkt, dessen Existenz von ROOZEBOOM[1]) vorausgesagt worden war, bei welchem rhombischer Schwefel und monokliner Schwefel gleichzeitig miteinander und mit flüssigem Schwefel im Gleichgewicht sind. Er ist in der Figur mit *C* bezeichnet. Über diesen Punkt hinaus hört der monokline Schwefel auf in stabilem Zustand zu existieren. Bei Temperaturen und Drucken über diesem dreifachen Punkt ist der rhombische Schwefel die stabile Modifikation, und diese Tatsache ist von mineralogischem Interesse, da sie das natürliche Vorkommen rhombischer Kristalle erklärt. Unter gewöhnlichen Umständen scheidet sich aus geschmolzenem Schwefel beim Erkalten prismatischer Schwefel aus, allein bei Temperaturen über 151° und unter Drucken größer als 1288 Atm. würde die rhombische Form entstehen[2]).

Dreifacher Punkt: rhombischer Schwefel – Flüssigkeit – Dampf. Metastabiler dreifacher Punkt. — Infolge der Langsamkeit, mit welcher die Umwandlung der einen Form in die andere beim Überschreiten des Umwandlungspunktes stattfindet, ist es gelungen, den rhombischen Schwefel bis zu seinem Schmelzpunkt (114,5°) zu erwärmen. Bei dieser Temperatur ist nicht nur der rhombische Schwefel in metastabilem Zustand, sondern auch die Flüssigkeit ist metastabil, da ihr Dampfdruck größer ist als der Dampfdruck des festen monoklinen Schwefels. Dieser Punkt ist in der Figur mit *b* bezeichnet.

Aus den relativen Lagen des metastabilen Schmelzpunktes des rhombischen Schwefels und des stabilen Schmelzpunktes des monoklinen Schwefels bei 120° sehen wir, daß von den beiden Formen die metastabile den niedrigeren Schmelzpunkt hat. Dies gilt natürlich nur für die relative Stabilität in der Nähe des Schmelzpunktes, da, wie wir wissen, bei niedrigeren Temperaturen der rhombische Schwefel die stabile und der monokline Schwefel die metastabile (oder instabile) Form ist.

Schmelzkurve des rhombischen Schwefels. — Wie jeder andere Schmelzpunkt wird auch der Schmelzpunkt des rhombischen Schwefels durch Erhöhung des Druckes verschoben. Steigerung des Druckes erhöht den Schmelzpunkt, und wir können daher eine metastabile Schmelzkurve erhalten, die die Bedingungen angibt, unter denen der rhombische Schwefel mit flüssigem Schwefel im Gleichgewicht ist. Diese metastabile Schmelzkurve muß durch den dreifachen Punkt *C* für rhombischen Schwefel, monoklinen Schwefel und flüssigen Schwefel gehen, und indem sie diesen Punkt passiert, wird sie eine stabile Schmelzkurve. Daher bildet die Fortsetzung dieser Kurve über 151° die stabile Schmelzkurve des rhombischen Schwefels (Kurve *CD*).

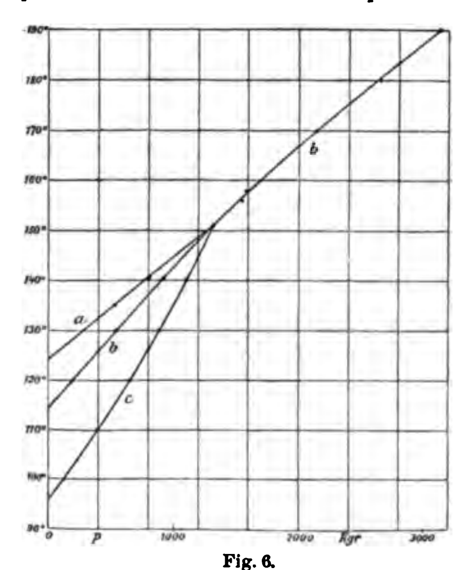


Fig. 6.

Diese Kurven sind bei hohen Drucke von TAMMANN untersucht worden. Di Resultate sind aus Fig 6[3]) zu ersehe *a* ist die Kurve für monoklinen Schwef und flüssigen Schwefel, *b* die Kur für rhombischen Schwefel und flüssige Schwefel, *c* die Kurve für rhombischen Schwefel und monoklinen Schwefe

[1]) Rec. d. Trav. Chim. Pays-Bas, 1887, **6**, 314.
[2]) Vgl. VAN'T HOFF, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, I, S. 20.
[3]) Ann. d. Phys. 1899, [3], **68**, 663.

Bivariante Systeme. — Ebenso wie in der Figur für die Zustände des assers geben die Felder in Fig. 5 die Bedingungen für die stabile Existenz er einzelnen Phasen an. In dem Feld links von $AOCD$ existiert rhombischer chwefel, in dem Feld OBC monokliner Schwefel, in dem Feld $EBCD$ flüssiger chwefel und unterhalb der Kurve $AOBE$ Schwefeldampf. Wie aus der Figur ersehen ist, ist die Existenz des monoklinen Schwefels nach allen Seiten hin egrenzt, indem das Feld von den Kurven OB, OC und BC umschlossen wird. jedem Punkt außerhalb dieser Fläche kann der monokline Schwefel nur im etastabilen Zustand existieren.

Es sind noch andere kristallinische Formen des Schwefels beobachtet worden[1], daß außer den beschriebenen noch andere Systeme der einen Komponente chwefel existieren können. Auf diese werden wir später zurückkommen.

C) Zinn.

Eine andere Substanz, welche fähig ist, in mehr als einer kristallinischen orm zu existieren, ist das Metall Zinn, und obgleich das Verhalten, soweit es udiert worden ist, im allgemeinen dem des Schwefels analog ist, soll doch ne kurze Beschreibung der beiden Varietäten des Zinns gegeben werden, cht nur wegen des metallurgischen Interesses, sondern auch wegen der Be-eutung, welche die Erscheinungen für den Gebrauch des Metalls im alltäglichen eben haben.

Nach einem äußerst strengen Winter in Rußland (1867—1868) machte man e etwas unangenehme Entdeckung, daß eine Anzahl von Zinnblöcken, die im llhaus von St. Petersburg aufbewahrt worden waren, zu einem grauen Pulver rfallen waren[2]). Daß das Zinn eine Veränderung erleidet, wenn es einer starken älte ausgesetzt wird, war übrigens schon früher, ja schon zur Zeit des Aristoteles kannt, der das Zinn als „schmelzend" bezeichnete[3]). Der Ausdruck mag uns ute lächerlich vorkommen, aber Aristoteles hatte, ohne es selbst zu wissen, it dem Worte einen dem Schmelzen vollkommen analogen Vorgang bezeichnet, dem die Bedingungen, unter denen das gewöhnliche weiße Zinn in die graue odifikation übergeht, in vieler Hinsicht denjenigen analog sind, unter denen ne feste Substanz aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht. Dies g jedoch außerhalb des Gesichtskreises des griechischen Philosophen.

Sowohl hinsichtlich der Bedingungen, unter denen die Umwandlung des ißen Zinns in die allotrope Form stattfindet, als auch hinsichtlich der Ursache r Umwandlung herrschte lange Zeit eine erhebliche Verwirrung. Unter der hrung der Phasenlehre ist diese Verwirrung aufgeklärt und das „mysteriöse" rhalten des Zinns mit anderen Umwandlungserscheinungen in Einklang ge-acht worden[4]).

Umwandlungspunkt. — Wie beim Schwefel gibt es auch beim Zinn einen nwandlungspunkt, oberhalb dessen die eine Form, das gewöhnliche weiße nn, und unterhalb dessen die andere Form, das graue Zinn, die stabile Varietät . Die Umwandlungstemperatur ist bei diesem Metall 20°, wie Cohen und n Eyk vermittels der dilatometrischen und vermittels der elektrischen Methode nhang) ermittelt haben. Unterhalb dieser Temperatur ist das graue Zinn die bile Form. Allein wie wir beim Schwefel gesehen haben, vollzieht sich die nwandlung der metastabilen Form in die stabile außerordentlich langsam, und

---

[1]) Brauns, N. Jahrb. Miner. Beilage-Band **13**, 39, (1900).
[2]) Fritsche, Ber. 1869, **2**, 112, 540.
[3]) De mirabilibus auscultationibus, Kap. 51 (s. Cohen, Zeitschr. phys. Chem. 1901, **36**, 513).
[4]) E. Cohen u. C. van Eyk, Zeitschr. phys. Chem. 1899, **30**, 601; Cohen, daselbst, 1900, , 59; **35**, 588; 1901, **36**, 513. Siehe auch Cohen u. Goldschmidt, daselbst, 1904, **50**, 225.

dasselbe Verhalten zeigt auch das Zinn. Wenn dies nicht der Fall wäre, so würde das Zinn für die vielen Zwecke, für die es im alltäglichen Leben Verwendung findet, unbrauchbar sein. Denn mit Ausnahme einer verhältnismäßig geringen Anzahl von Tagen ist die Temperatur unseres Klimas unter 20°, und das weiße Zinn befindet sich daher bei gewöhnlicher Temperatur im metastabilen Zustand. Die Umwandlung in die stabile Form vollzieht sich, wenn auch langsam, bei gewöhnlicher Temperatur, wie man an Zinngegenständen beobachtet hat, die einige Jahrhunderte in der Erde vergraben gewesen waren und sich ganz oder teilweise verwandelt hatten.



Fig. 7.

Die Geschwindigkeit, mit der die Umwandlung des Zinns vor sich geht, nimmt mit sinkender Temperatur zu und erreicht, wie COHEN und VAN EYK gefunden haben, bei −50° ein Maximum. Durch Berührung mit der stabilen Form wird die Umwandlung natürlich beschleunigt.

Die Umwandlung des weißen Zinns in graues erfolgt mit erhöhter Geschwindigkeit auch in Gegenwart einer Lösung von Ammoniumzinnchlorid (Pinksalz), welche geringe Mengen von Zinn aufzulösen vermag. Man hat gefunden, daß in Gegenwart einer solchen Lösung die Temperatur, bei welcher die Umwandlungsgeschwindigkeit am größten ist, bis auf 0° steigt. Bei dieser Temperatur und in Berührung mit einer Lösung von Ammoniumzinnchlorid und mit der grauen Modifikation erleidet das weiße Zinn eine merkliche Umwandlung im Laufe weniger Tage.

Die nach einer Photographie angefertigte Figur 7 stellt ein Stück weißes Zinn dar, welches in der Umwandlung in die graue Varietät begriffen ist[1]). Die glänzende Oberfläche des Zinns bedeckt sich mit einer Anzahl von warzigen Massen, die aus der weniger dichten grauen Form bestehen. Die Zahl und die Größe dieser Massen nimmt immer mehr zu, bis schließlich das Zinn vollständig in ein graues Pulver umgewandelt ist. Wegen des eigentümlichen Ansehens des in Umwandlung begriffenen Zinns hat man diese Umwandlung als „Zinnpest“ bezeichnet.

---

[1]) E. COHEN, Zeitschr. phys. Chem. 1900, **33**, 58.

Enantiotropie und Monotropie. — Im Schwefel und im Zinn haben wir vei Substanzen kennen gelernt, die in polymorphen Formen existieren, und benso haben wir gelernt, daß diese Substanzen einen gewissen Umwandlungs-unkt besitzen, bei dem sich ihre relative Stabilität umkehrt. Jede der beiden ormen existiert bis zu einer gewissen Grenze im stabilen Zustand und ist fähig, ei Temperaturen oberhalb und unterhalb des Umwandlungspunktes in die andere orm überzugehen.

Es gibt aber noch eine andere Klasse dimorpher Substanzen, zu denen z. B. ie bekannten Verbindungen Jodmonochlorid und Benzophenon gehören. Jede istallinische Form hat ihren eigenen Schmelzpunkt. Die dimorphen Formen on Jodmonochlorid schmelzen bei 13,9° und 27,2°[1]), die des Benzophenons bei 6° und 48°[2]). Diese Klasse von Substanzen unterscheidet sich aber von derjenigen, ie wir bereits studiert haben (z. B. Schwefel und Zinn) dadurch, daß bei allen emperaturen bis zum Schmelzpunkt nur eine der Formen stabil, die andere agegen metastabil ist. Es gibt daher keinen Umwandlungspunkt, und die Um-andlung der Kristallformen kann nur in einer Richtung beobachtet werden. iese beiden Klassen von Erscheinungen werden als Enantiotropie und Mono-opie bezeichnet. Enantiotrope Substanzen sind solche, bei denen die Um-andlung der einen Form in die andere ein umkehrbarer Prozeß ist (z. B. Um-andlung des rhombischen Schwefels in monoklinen und des monoklinen in ombischen), und monotrope Substanzen solche, bei denen die Umwandlung der istallinischen Formen nicht umkehrbar ist.

Diese Verschiedenheit des Verhaltens läßt sich in vielen Fällen durch die nnahme erklären, daß bei enantiotropen Substanzen der Umwandlungspunkt nterhalb des Schmelzpunktes liegt, während er bei den monotropen Substanzen berhalb des Schmelzpunktes liegt[3]). Dies wird durch Figur 8 für monotrope d Figur 9 für enantiotrope Substanzen veranschaulicht.

In diesen beiden Figuren ist O_3 der Umwandlungspunkt, O_1 der Schmelzpunkt r metastabilen und O_2 der Schmelzpunkt der stabilen Form. Aus Fig. 9 sehen wir, daß die kristallinische Form *I* bei allen Temperaturen bis zu ihrem hmelzpunkt in bezug auf die Form *II* metastabil ist. In solchen Fällen würde r Umwandlungspunkt nur bei höheren Drucken zu erreichen sein.

Diese Erklärung genügt, wie gesagt, in vielen Fällen, allein sie beweist cht, daß in allen Fällen von Monotropie der Umwandlungspunkt oberhalb der hmelzpunkte der beiden Formen liegt. Der Umwandlungspunkt kann auch ensogut unterhalb der Schmelzpunkte liegen[4]). In diesem Falle haben wir es it der sogenannten Pseudomonotropie zu tun. Möglicherweise stehen Graphit d Diamant[5]), vielleicht auch die beiden Formen des Phosphors zueinander im erhältnis der Pseudomonotropie (s. S. 30).

Der Verlauf der Kurven in Fig. 8 und 9 erklärt auch die in manchen Fällen, mentlich bei organischen Verbindungen beobachtete Erscheinung, daß die bstanz erst schmilzt, dann erstarrt und bei einer höheren Temperatur wieder hmilzt. Wenn man nach dem Wiedererstarren den Schmelzpunkt von neuem stimmt, so erhält man nur den höheren Schmelzpunkt.

Ein solches Verhalten ist in folgender Weise zu erklären. Wenn die Be-mmung des Schmelzpunktes schnell ausgeführt wird, so erhält man den Punkt $_1$, den Schmelzpunkt der metastabilen festen Form. Bei dieser Temperatur ist

---

[1]) STORTENBECKER, Zeitschr. phys. Chem. 1889, **3**, 11; Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1888, 152.

[2]) ZINCKE, Ber. 1871, **4**, 576.

[3]) OSTWALD, Zeitschr. Phys. Chem. 1897, **22**, 313.

[4]) ROOZEBOOM, Die heterogenen Gleichgewichte, I, S. 177.

[5]) ROOZEBOOM, daselbst, S. 179.

aber die Flüssigkeit in bezug auf die stabile feste Form metastabil, und wenn man die Temperatur nicht über den Schmelzpunkt der letzteren steigen läßt, so kann die Flüssigkeit erstarren. Die so erhaltene stabile feste Modifikation schmilzt erst bei höherer Temperatur.

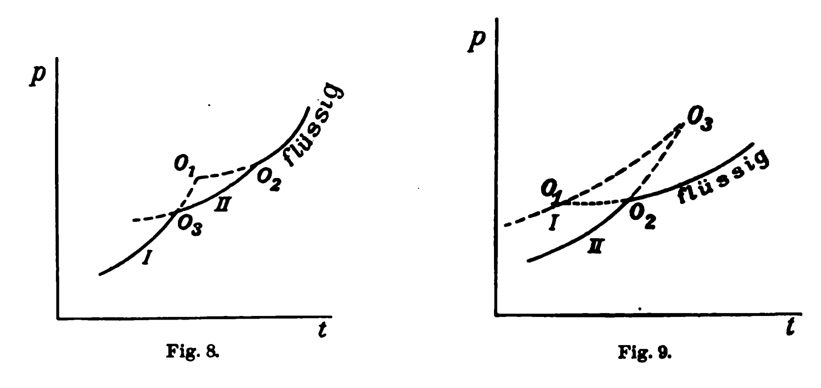


Fig. 8. Fig. 9.

D) Phosphor.

Einen interessanten Fall einer monotropen dimorphen Substanz bildet der Phosphor, der in zwei Kristallformen vorkommt. Der weiße Phosphor gehört dem regulären, der rote Phosphor dem hexagonalen System an. Aus Bestimmungen des Dampfdruckes des flüssigen weißen Phosphors und des festen roten Phosphors[1]) ergab sich, daß der Dampfdruck des roten Phosphors bedeutend niedriger ist als der Dampfdruck des flüssigen weißen Phosphors bei derselben Temperatur. Die gefundenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Dampfdruck des weißen und des roten Phosphors.

Dampfdruck des flüssigen weißen Phosphors				Dampfdruck des roten Phosphors	
Temperatur	Druck in cm	Temperatur	Druck in Atm.	Temperatur	Druck in Atm.
165°	12	360°	3,2	360°	0,1
180°	20,4	440°	7,5	440°	1,75
200°	26,6	494°	18,0	487°	6,8
219°	35,9	503°	21,9	510°	10,8
230°	51,4	511°	26,2	531°	16,0
290°	76,0	—	—	550°	31,0
—	—	—	—	577°	56,0

Diese Werte sind in Fig. 10 graphisch dargestellt.

Bei allen Temperaturen über ungefähr 260° erfolgt die Umwandlung der weißen in die rote Modifikation mit merklicher Geschwindigkeit, und die Geschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu. Auch bei niedrigeren Temperaturen, z. B. bei gewöhnlicher Temperatur, wird die Umwandlungsgeschwindigkeit durch den Einfluß des Lichtes[2]) oder durch die Anwesenheit gewisser Substanzen, z. B. von Jod[3]), gesteigert, ebenso wie die Geschwindigkeit

[1]) SCHRÖTTER, Pogg. Ann. 1850, 81, 276; TROOST u. HAUTEFEUILLE, Ann. de Chim. et Phys. 1874, [5], 2, 153; Ann. Scient École Norm. 1868, [2], II, 266.
[2]) PEDLER, Trans. Chem. Soc. 1890, 57, 599.
[3]) BRODIE, Trans. Chem. Soc. 1853, 5, 289.

der Umwandlung von weißem Zinn in die graue Modifikation durch die Anwesenheit von Ammoniumzinnchlorid gesteigert wird (S. 26). Bei gewöhnlicher Temperatur muß daher der weiße Phosphor als die weniger stabile (metastabile) Form angesehen werden. Er kann zwar lange Zeit in Berührung mit rotem Phosphor existieren, aber sein Dampfdruck ist, wie wir gesehen haben, größer als der Dampfdruck der roten Modifikation. Auch seine Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln ist größer[1]) als die Löslichkeit der roten Modifikation. Wie wir später sehen werden, ist die Löslichkeit der metastabilen Form immer größer als die der stabilen Form.

Beziehungen wie die am Phosphor beobachteten lassen sich am besten durch eine Figur veranschaulichen. In Fig. 11[2]) stellt BO_1 die Gleichgewichtsbedingungen des univarianten Systems roter Phosphor und Dampf vor, welches bei O_1, dem Schmelzpunkt des roten Phosphors, endet. CHAPMAN[3]) fand durch Erhitzen des roten Phosphors in Kapillarröhren aus schwer schmelzbarem Glas, daß er beim Schmelzpunkt des Jodkaliums, d. h. bei ungefähr 630°[4]), schmilzt. Der Druck bei dieser Temperatur ist jedoch nicht bekannt.

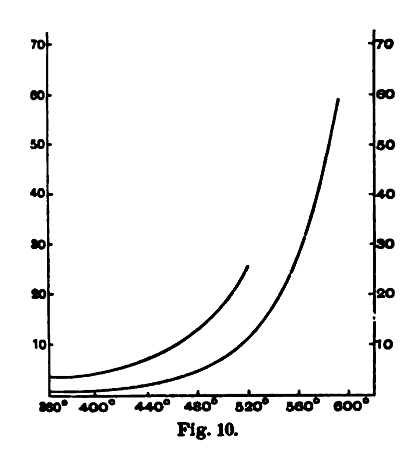


Fig. 10.

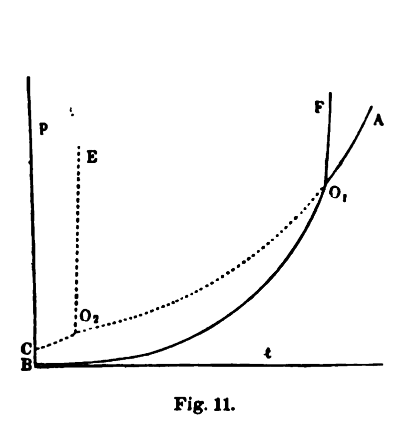


Fig. 11.

Bei O_1 haben wir also den dreifachen Punkt roter Phosphor-Flüssigkeit-Dampf, und von diesem Punkt muß die Verdampfungskurve des flüssigen Phosphors, O_1A, und die Schmelzkurve des roten Phosphors, O_1F, ausgehen. Diese Kurven sind allerdings nicht bestimmt worden, aber aus theoretischen Gründen (s. S. 36) muß die letztere etwas nach rechts geneigt sein, d. h. Zunahme des Druckes erhöht den Schmelzpunkt des roten Phosphors.

Wenn der weiße Phosphor auf 44° erwärmt wird, so schmilzt er. Bei dieser Temperatur haben wir also einen anderen dreifachen Punkt, weißer Phosphor-Flüssigkeit-Dampf. Der Druck bei dieser Temperatur ist, wie man durch Rechnung festgestellt hat, gleich 3 mm[5]). Dieser Punkt ist der Durchschnitt von drei Kurven, der Sublimationskurve, der Verdampfungskurve und der Schmelzkurve des weißen Phosphors. Die Schmelzkurve, O_2E, ist von TAMMANN[6]) und von G. A. HULETT[7]) bestimmt worden, und es hat sich ergeben, daß die Zunahme

---

[1]) Bekannt ist dies von der Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff.
[2]) ROOZEBOOM, Die heterogenen Gleichgewichte, I, S. 170.
[3]) Trans. Chem. Soc. 1899, 57, 734.
[4]) CARNELLEY, Trans. Chem. Soc. 1876, 29, 489; 1878, 33, 275. S. MEYER u. RIDDLE, Ber. 1893, 26, 2448. STEGER, Zeitschr. phys. Chem. 1903, 43, 598.
[5]) RIECKE, Zeitschr. phys. Chem. 1890, 6, 411.
[6]) Ann. d. Phys. 1898, [3], 66, 492.
[7]) Zeitschr. phys. Chem. 1899, 28, 666.

des Druckes um eine Atmosphäre den Schmelzpunkt um 0,029° erhöht. Die Sublimationskurve des weißen Phosphors ist noch nicht bestimmt worden.

Wie aus der Tabelle der Dampfdrucke (S. 28) zu ersehen ist, ist der Dampfdruck des weißen Phosphors bis zu 500° bestimmt worden. Bei höheren Temperaturen ist jedoch die Geschwindigkeit, mit welcher die Umwandlung in roten Phosphor erfolgt, so groß, daß die Bestimmung des Dampfdruckes bei höheren Temperaturen unmöglich ist. Da aber der Unterschied zwischen weißem Phosphor und rotem Phosphor im flüssigen Zustand verschwindet, so muß die Dampfdruckkurve des weißen Phosphors durch den Punkt O_1, den Schmelzpunkt des roten Phosphors gehen, und sie muß kontinuierlich in die Kurve O_1A, die Dampfdruckkurve des flüssigen Phosphors, übergehen (s. unten). Da, wie aus Fig. 10 zu ersehen ist, die Dampfdruckkurve des weißen Phosphors bei höheren Temperaturen sehr schnell steigt, so muß der Knick zwischen BO_1 und O_1A sehr gering sein.

Im Vergleich mit monotropen Substanzen wie Benzophenon hat der Phosphor die Eigentümlichkeit, daß die Umwandlung der metastabilen in die stabile Modifikation sehr langsam erfolgt. Ferner ist die Zeit, welche zur Erzeuguug des Gleichgewichtes zwischen rotem Phosphor und Phosphordampf erforderlich ist, groß im Vergleich mit der Zeit, die erforderlich ist, um dasselbe Gleichgewicht für den weißen Phosphor herzustellen. Dies Verhalten läßt sich am besten durch die Annahme erklären, daß eine Änderung der molekularen Komplexität (Polymerisation) stattfindet, wenn sich der weiße Phosphor in roten verwandelt und wenn der rote Phosphor in Dampf übergeht (Depolymerisation)[1].

Diese Annahme wird durch die Tatsache bestätigt, daß aus Messungen der Dampfdichte des Phosphors bei Temperaturen von 500° an hervorgeht, daß das Molekulargewicht des Phosphors durch P_4[2]) ausgedrückt wird. Dasselbe Molekulargewicht ist für den Phosphor in Lösung gefunden worden[3]. Anderseits hat neuerdings R. SCHENCK[4]) wahrscheinlich gemacht, daß das Molekulargewicht des roten Phosphors mindestens P_8, vermutlich sogar noch größer ist.

Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß wir es beim Phosphor nicht einfach mit zwei polymorphen Formen derselben Substanz, sondern mit polymeren Formen zu tun haben, und daß es keinen Umwandlungspunkt bei Temperaturen über dem absoluten Nullpunkt gibt, wenn wir nicht annehmen, daß die molekulare Komplexität der beiden Formen dieselbe wird. Die Kurve für den roten Phosphor muß daher unter derjenigen des weißen Phosphors liegen, da der Dampfdruck der polymeren Form, wenn sie aus der einfacheren Form unter Wärmeentwicklung entsteht, tiefer liegen muß als die der letzteren Form. Ein Umwandlungspunkt würde allerdings möglich werden, wenn sich das Vorzeichen der Wärmetönung bei der Umwandlung der einen Modifikation in die andere änderte. Wenn ferner die Flüssigkeit, welche beim Schmelzen des roten Phosphors bei 630° unter hohem Druck entsteht, ebenfalls in einer polymeren Form größer als P_4 existiert, so würde die metastabile Verdampfungskurve des weißen Phosphors nicht, wie wir oben angenommen haben, durch den Schmelzpunkt des roten Phosphors hindurchgehen[5].

Wie wir früher (S. 19) gesehen haben, ist der Dampfdruck des unterkühlten Wassers größer als der des Eises, und es ist daher möglich, wenigstens theoretisch,

---

[1]) S. NAUMANN, Ber. 1872, **4**, 646; TROOST u. HAUTEFEUILLE, Compt. rend. 1868, **66**, 795; 1868, **67**, 1345; ROOZEBOOM, Die heterogenen Gleichgewichte, I, S. 62, 171.

[2]) MITSCHERLICH, Lieb. Ann. 1834, **12**, 137; DEVILLE u. TROOST, Compt. rend. 1863, **56**, 891.

[3]) BECHMANN, Zeitschr. phys. Chem. 1890, **5**, 79; HERTZ, daselbst, **6**, 358.

[4]) Ber. 1902, **35**, 351; Vgl. auch K. SCHAUM, Ann. d. Chem. 1898, **300**, 221; R. WEGSCHEIDER u. KAUFLER, Sitzungsber. kais. Akad. d. Wiss. in Wien, 1901, **110**, II, 606.

[5]) S. auch ROOZEBOOM, Die heterogenen Gleichgewichte, I, S. 177.

einen Destillationsprozeß das Wasser von dem einen Ende eines geschlossenen es nach dem anderen Ende zu übertragen und hier als Eis zu verdichten. e des sehr geringen Unterschiedes zwischen dem Dampfdruck von unterem Wasser und von Eis ist der Destillationsprozeß nicht wirklich ausgeführt en. Beim Phosphor dagegen, bei dem der Unterschied zwischen den Dampfen verhältnismäßig groß ist, ist es möglich, weißen Phosphor von einem Teil geschlossenen Röhre nach einem anderen überzudestillieren und hier als Phosphor zu verdichten; und da der Dampfdruck des roten Phosphors bei geringer ist als der Dampfdruck des weißen Phosphors bei 200°, so ist es ich, die Destillation von einer kälteren Stelle der Röhre nach einer eren auszuführen, wenn man an der ersteren weißen und an der letzteren Phosphor hat. Ein derartiger Destillationsprozeß ist von TROOST und EFEUILLE zwischen 324° und 350° ausgeführt worden[1]).

Ähnliche Beziehungen wie beim Phosphor finden sich beim Cyan und Para- und bei anderen organischen Verbindungen. Die ersteren sind von CHAPPUIS[2]), TROOST und HAUTEFEUILLE[3]) und von DEWAR[4]) studiert worden.

Enantiotropie neben Monotropie. — Polymorphe Substanzen können nicht Enantiotropie bzw. Monotropie zeigen, sondern wenn die Substanz in mehr wei kristallinischen Formen existieren kann, so können beide Beziehungen mmen, so daß einige der Formen zueinander enantiotrop sein können, während nderen Formen nur Monotropie zeigen. Dies Verhalten ist am Schwefel zu achten, der in acht verschiedenen kristallinischen Varietäten existieren kann. diesen stehen nur der monokline und der rhombische Schwefel zueinander erhältnis der Enantiotropie, d. h. sie besitzen einen bestimmten Umwandlungs- t; alle übrigen Formen sind in bezug auf den rhombischen und den mono- n Schwefel metastabil und bleiben es bis zum Schmelzpunkt, d. h. sie sind ich monotrope Modifikationen[5]).

E) Flüssige Kristalle.

Beobachtete Erscheinungen. — Im Jahr 1888 wurde von REINITZER[6]) ent- , daß die beiden Substanzen Cholesterylacetat und Cholesterylbenzoat die tümliche Eigenschaft besitzen, bei einer ganz bestimmten Temperatur zu igen Flüssigkeiten zu schmelzen, die bei weiterem Erwärmen plötzlich, und ebenfalls bei einer bestimmten Temperatur, klar werden. Später wurde ge- n, daß auch andere Substanzen, namentlich *p*-Azoxyanisol und *p*-Azo- enetol, dieselbe Eigenschaft besitzen, also anscheinend einen doppelten elzpunkt haben[7]). Beim Erkalten der Flüssigkeiten wiederholen sich die- n Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge.

Es zeigte sich, daß die so erhaltenen trüben Flüssigkeiten nicht nur die hnlichen Eigenschaften der Flüssigkeiten, z. B. die Eigenschaft zu fließen, die Eigenschaft, in einer Flüssigkeit von gleicher Dichte schwebend Kugel- lt anzunehmen, sondern außerdem auch Eigenschaften besitzen, die man r nur an festen kristallinischen Substanzen beobachtet hatte, nämlich die nschaft, das Licht doppelt zu brechen und im polarisierten Licht Interferenz-

[1]) Ann. d. Chim. et Phys. 1874, [5], **2**, 154.
[2]) Compt. rend. 1887, **104**, 1505.
[3]) Compt. rend. 1868, **66**, 795.
[4]) Phil. Mag. 1884, [5], **18**, 210; s. auch ROOZEBOOM, Die heterogenen Gleichgewichte, 177.
[5]) BRAUNS, N. Jahrb. f. Miner. 1900, Beilage-Band **13**, 39; ROOZEBOOM, Die heterogenen hgewichte, I, S. 181.
[6]) Monatshefte, 1888, **9**, 435.
[7]) GATTERMANN, Ber. 1890, **23**, 1738.

farben zu zeigen. Die trüben Flüssigkeiten sind anisotrop. Diese Flüssigkeiten wurden von O. LEHMANN[1]), der die optischen Eigenschaften derselben entdeckte, als flüssige Kristalle oder kristallinische Flüssigkeiten bezeichnet.

Natur der flüssigen Kristalle. — Während der letzten zehn Jahre ist die Frage, wie die flüssigen Kristalle aufzufassen seien, von einer Anzahl von Forschern diskutiert worden, und einige derselben haben entschieden bestritten, daß die Bezeichnung „flüssig“ auf den kristallinischen Zustand angewandt werden dürfe, und es sind verschiedene Versuche gemacht worden zu beweisen, daß die trüben Flüssigkeiten in Wirklichkeit heterogen sind und als Emulsionen betrachtet werden müssen[2]). Die Anregung für diese Ansicht gab wohl hauptsächlich die Tatsache, daß die anisotropen Flüssigkeiten trübe waren, während die „festen“ Kristalle klar sind. LEHMANN fand jedoch, daß die „einfachen“ flüssigen Kristalle unter dem Mikroskop betrachtet ebenfalls klar sind[3]), indem die Trübe durch Anhäufung verschieden orientierter Kristalle verursacht wird, ebenso wie ein Stück Kalkspat nicht durchsichtig ist, obgleich es aus durchsichtigen Kristallen zusammengesetzt ist[4]).

Auch andere Beweise für die heterogene Natur der flüssigen Kristalle sind nicht beigebracht worden. Im Gegenteil, alle chemischen und physikalischen Untersuchungen sprechen dafür, daß sie homogen sind[5]). Es ist nicht gelungen, aus den milchigen anisotropen Flüssigkeiten eine feste Substanz auszuscheiden. Die anisotrope Flüssigkeit ist in manchen Fällen weniger zähflüssig als die bei höherer Temperatur entstehende isotrope Flüssigkeit, und die Verflüssigungstemperatur ist konstant und wird durch die Temperatur und die Beimischung fremder Substanzen genau so wie bei einer reinen Substanz beeinflußt[6]).

Es muß ferner auf die kataphoretischen Versuche von BREDIG und v. SCHUKOWSKY[7]) und von A. COEHN[8]) hingewiesen werden, die, soweit negative Resultate Beweiskraft besitzen, für die LEHMANNsche Ansicht der Homogenität der flüssigen Kristalle sprechen.

Gleichgewichtsbeziehungen bei den flüssigen Kristallen. — Da wir es hier mit Substanzen mit zwei Kristallformen (die wir die feste und die flüssige[9]) Kristallform nennen wollen) zu tun haben, die einen bestimmten Übergangspunkt besitzen, bei welchem die Umwandlung der einen Form in die andere in beiden Richtungen stattfindet, so können wir die Gleichgewichtsbedingungen durch eine

---

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 1889, **4**, 468; Ann. d. Phys. 1900, [4], **2**, 649.

[2]) QUINCKE, Ann. d. Phys. 1894 [3], **53**, 613; TAMMANN, Ann. d. Phys. 1901, [4], **4**, 524; 1902, **8**, 103; ROTARSKY, daselbst, **4**, 528.

[3]) Ann. d. Phys. 1900, [4], **2**, 649.

[4]) Ann. d. Phys. 1902, [4], **8**, 911.

[5]) O. LEHMANN, Ann. d. Phys. 1900, [4], **2**, 649 1905, 18, 796, 808; Zeitschr. f. Elektrochem. 1905, 11, 955; REINITZER, Sitzungsber. kais. Akad. zu Wien 1888, **94**, (2), 719. **97**, (1) 167; GATTERMANN, a. a. O.; SCHENCK, Zeitschr. phys. Chem. 1897, **23**, 703, 1898, **25**; 337; **27**, 170; 1899, **28**, 280; SCHENCK u. SCHNEIDER, daselbst, 1899, **29**, 546; ABEGG u. SEITZ, daselbst, 1899, **29**, 491; HULETT, daselbst, 1899, **28**, 629; ROTARSKI, Ber. 1903, **36**. 3158; SCHENCK u. EICHWALD, daselbst, 3878; RISING, daselbst, 1904, **37**, 43. Vgl. auch die vortrefflichen zusammenfassenden Werke von O. LEHMANN, Flüssige Kristalle. Leipzig 1904 und von R. SCHENCK, Kristallinische Flüssigkeiten u. flüss. Kristalle. Leipzig 1905.

[6]) A. C. DE KOCK, Zeitschr. physik. Chem. 1904, **48**, 129. Vgl. jedoch G. TAMMANN, Ann. d. Phys. 1906, 19, 421.

[7]) Ber. 1904, 37, 3419.

[8]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1904, **10**, 856.

[9]) Da zwischen dem gewöhnlichen festen und dem flüssigen Zustand, sowohl bei kristallinischen, als auch bei amorphen Körpern, alle Grade der Starrheit beobachtet worden sind, ist vorgeschlagen worden, die Bezeichnungen „fest“ und „flüssig“ aufzugeben und die Körper in „kristallinische“ und „amorphe“ einzuteilen, von denen die einen diskontinuierlich in die anderen übergehen. Die kristallinischen Körper besitzen eine gewisse regelmäßige Anordnung der Moleküle und eine Richtungskraft, die in amorphen Körpern fehlt (s. LEHMANN, Ann. d. Phys. 1900 [4], **2**, 696.

larstellen, die in jeder Hinsicht mit der für andere enantiotrope Substanzen, ir den Schwefel (S. 22) benutzten Figur übereinstimmt.
Fig. 12 ist eine schematische Darstellung der Beziehungen gegeben, welche eim p-Azoxyanisol gefunden hat[1]).
bwohl der Dampfdruck der Substanz im festen oder flüssigen Zustand nicht nt worden ist, wird es doch nach dem, was wir bereits gelernt haben, einn, daß die Kurven AO, OB und BC, die beziehungsweise den Dampfler festen Kristalle, der flüssigen Kristalle r isotropen Flüssigkeit darstellen, so verwie es die Figur angibt. Der Punkt O, wandlungspunkt für die Umwandlung der n die flüssigen Kristalle, liegt bei 118,27°, Änderung des Umwandlungspunktes mit ruck beträgt +0,032° für 1 Atm. Die dlungskurve OE ist daher etwas nach geneigt. Der Punkt B, der Schmelzler flüssigen Kristalle, liegt bei 135,85°, r Schmelzpunkt wird um 0,0485° pro rhöht. Die Kurve BD ist also ebenfalls echts geneigt, und zwar stärker als die dlungskurve. In dieser Hinsicht verhält sich Azoxyanisol anders als der el. Die von den Kurven begrenzten Felder repräsentieren die Bedingungen stabile Existenz der vier einzelnen Phasen, feste Kristalle, flüssige Kristalle, Flüssigkeit und Dampf.

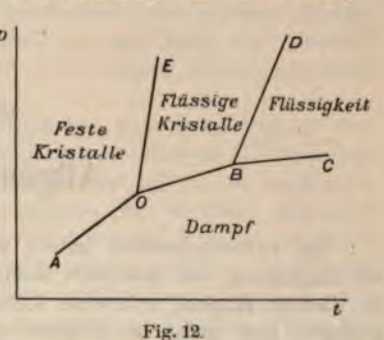


Fig. 12.

ie wichtigsten Substanzen, von denen man weiß, daß sie flüssige Kristalle sind die folgenden[2]).

Substanz	Umwandlungspunkt	Schmelzpunkt
erylbenzoat	145,5°	178,5°
nisol	118,3°	135,9°
henetol	134,5°	168,1°
isationsprodukt von Benzaldehyd und Benzidin . .	234°	260°
es p-Oxyäthylbenzaldehyd	172°	196°
isationsprodukt von p-Tolylaldehyd und Benzidin	231°	—
oxyzimmtsäure	169°	185°

HULETT, a. a. O.
ROOZEBOOM, Die heterogenen Gleichgewichte, I, S. 144.

Viertes Kapitel.

Allgemeine Übersicht.

Im vorhergehenden haben wir gelernt, wie die Prinzipien der Phasenregel zur Aufklärung von Systemen dienen können, die aus einer Komponente bestehen. In diesem Kapitel soll eine kurze Übersicht über die gefundenen Beziehungen gegeben und mehr im allgemeinen diskutiert werden, wie sich die Phasenregel auf andere Systeme von einer Komponente anwenden läßt. Mit Rücksicht auf den Umstand, daß die Anfänger zuweilen geneigt sind, zu viel von der Phasenregel zu erwarten, z. B. daß sie Aufschluß über das genaue Verhalten einer Substanz geben könne, mag hervorgehoben werden, daß die Phasenregel eine *allgemeine* Regel ist. Sie belehrt uns nur über die *allgemeinen* Gleichgewichtsbedingungen und überläßt die Ermittelung der bestimmten *numerischen* Daten dem *Experiment*.

Dreifacher Punkt. — Wir haben bereits (S. 17) einen dreifachen Punkt in einem System von einer Komponente als denjenigen Druck und diejenige Temperatur definiert, bei denen drei Phasen im Gleichgewicht koexistieren. Er repräsentiert daher ein invariantes System (S. 10). Im dreifachen Punkt schneiden sich also drei Kurven, nämlich die Kurven, welche die Gleichgewichtsbedingungen der drei univarianten Systeme darstellen, die man erhält, wenn man die drei Phasen paarweise zusammenstellt. Der gewöhnlichste dreifache Punkt in einem System von einer Komponente ist natürlich der dreifache Punkt fest-flüssig-Dampf (S-L-V), allein es sind auch andere dreifache Punkte[1]) möglich, wenn, wie beim Schwefel oder beim Benzophenon, polymorphe Formen existieren. Ob sich die dreifachen Punkte sämtlich experimentell realisieren lassen oder nicht, hängt natürlich von Umständen ab. Wir wollen zunächst nur den dreifachen Punkt S-L-V betrachten.

Was die allgemeine Anordnung der drei univarianten Kurven um den dreifachen Punkt herum betrifft, so mögen die folgenden Regeln gegeben werden. 1. Die Verlängerung jeder der Kurven über den dreifachen Punkt hinaus muß zwischen den beiden anderen Kurven liegen. 2. Die mittlere Lage bei ein und derselben Temperatur in der Nähe des dreifachen Punktes wird von derjenigen Kurve (oder ihrer metastabilen Verlängerung) eingenommen, welche die beiden Phasen repräsentiert, für welche der Unterschied der spezifischen Volume am größten ist[2]), d. h. wenn eine Linie konstanter Temperatur unmittelbar oberhalb

---

[1]) Die Anzahl der möglichen dreifachen Punkte in einem System von einer Komponente ist durch die Formel $\frac{n(n-1)(n-2)}{1 \cdot 2 \cdot 3}$ gegeben, wenn n die Anzahl der Phasen ist, in welchen der betreffende Stoff aufzutreten vermag. (RIECKE, Zeitschr. phys. Chem. 1890, **6**, 411). Die Anzahl der dreifachen Punkte wächst demnach sehr schnell, wenn die Anzahl der möglichen Phasen zunimmt.

[2]) DUHEM, Zeitschr. phys. Chem. 1891, **8**, 371. Vgl. ROOZEBOOM, Die heterogenen Gleichgewichte, I, S. 99.

der unterhalb des dreifachen Punktes gezogen wird, so daß sie die drei Kurven — vei stabile Kurven und die metastabile Verlängerung der dritten — schneidet,) ist die Lage der Kurven bei dieser Temperatur eine solche, daß die mittlere age von derjenigen Kurve (oder ihrer metastabilen Verlängerung) eingenommen ird, welche das Gleichgewicht der beiden Phasen bezeichnet, für welche der nterschied der spezifischen Volume am größten ist.

Diese Regeln lassen zwar eine beträchtliche Anzahl von Anordnungen der urven um den dreifachen Punkt herum als möglich erscheinen[1]), allein in dem alle des dreifachen Punktes fest-flüssig-Dampf sind nur zwei Fälle experimentell stgestellt worden. Wir wollen daher jetzt nur diese beiden Fälle betrachten ig. 13 und 14).

Wenn man diese Figuren betrachtet, so überzeugt man sich, daß sie den egebenen Regeln genügen. Die Verlängerung jeder der drei Kurven fällt zwischen ie beiden anderen. Bei Substanzen vom ersten Typus (Fig. 13) ist das spezifische olum des festen Körpers größer als das der Flüssigkeit (die Substanz zieht sich eim Schmelzen zusammen); der Unterschied der spezifischen Volume ist daher m größten zwischen Flüssigkeit und Dampf. Folglich muß die Kurve für Flüssigeit und Dampf (oder ihre Verlängerung) zwischen den beiden anderen Kurven egen. Daß dies der Fall ist, ist aus der Figur zu ersehen. Ebenso genügt die nordnung der Kurven in Fig. 14 der Regel. Hier ist die Differenz der speziischen Volume am größten zwischen dem festen Körper und dem Dampf. In iesem Falle nimmt die Kurve S-V die mittlere Lage ein.

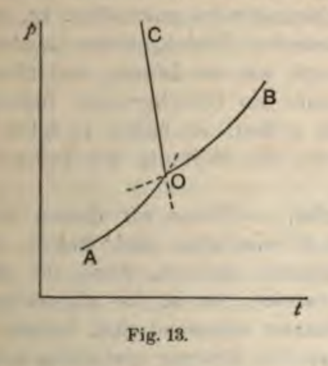


Fig. 13.

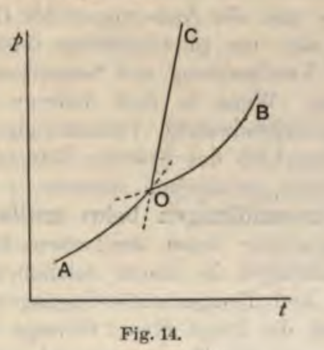


Fig. 14.

Die beiden Figuren unterscheiden sich, wie man sieht, nur dadurch, daß sich ie Schmelzkurve OC in dem einen Falle mit steigendem Drucke der Druckchse nähert, im anderen sich von derselben entfernt, wodurch angezeigt wird, aß der Schmelzpunkt im ersten Falle durch Druck erniedrigt, im zweiten Falle agegen erhöht wird. Diese Bedingungen finden sich beim Eis und beim Schwefel erwirklicht (S. 15 u. 23). Aus den Figuren ist weiter zu ersehen, daß O in Fig. 13 ie höchste Temperatur angibt, bei welcher der feste Körper existieren kann, a die Kurve für fest-flüssig nach Gebieten von niedrigerer Temperatur zurückeht. In Fig. 14 gibt O die niedrigste Temperatur an, bei welcher die flüssige hase als stabile Phase existieren kann[2]).

Sätze von van't Hoff und von **Le Chatelier.** — Soweit haben wir nur ie Bedingungen studiert, unter denen verschiedene Systeme im Gleichgewicht istieren. Jetzt gehen wir zur Betrachtung der Änderungen über, welche in einem stem eintreten müssen, wenn die äußeren Bedingungen der Temperatur und s Druckes verändert werden. Für alle derartige Veränderungen existieren zwei s der Thermodynamik abgeleitete Sätze, mit deren Hilfe die Veränderungen in

[1]) ROOZEBOOM, Die heterogenen Gleichgewichte, I, S. 99.
[2]) ROOZEBOOM, Zeitschr. phys. Chem. 1888, 2, 474.

einem System qualitativ vorausgesagt werden können[1]. Der erste dieser beiden Sätze, gewöhnlich VAN'T HOFFS Gesetz des beweglichen Gleichgewichts genannt[2], lautet folgendermaßen: Wenn die Temperatur eines im Gleichgewicht befindlichen Systems erhöht wird, so findet diejenige Reaktion statt, welche von Wärmeabsorption begleitet ist, und umgekehrt, wenn die Temperatur erniedrigt wird, so findet diejenige Reaktion statt, die von Wärmeentwickelung begleitet ist.

Der zweite Satz bezieht sich auf den Einfluß einer Änderung des Druckes und lautet folgendermaßen[3]: Wenn der Druck auf ein im Gleichgewicht befindliches System erhöht wird, so tritt diejenige Reaktion ein, die von einer Volumverminderung begleitet ist, und wenn der Druck vermindert wird, so tritt eine Reaktion ein, die von einer Volumvermehrung begleitet ist.

Die allgemeine Anwendbarkeit dieser Sätze wurde hauptsächlich von LE CHATELIER nachgewiesen, der gezeigt hat, daß sie als Konsequenzen des allgemeinen Gesetzes der Wirkung und Gegenwirkung betrachtet werden können. Aus diesem Grunde werden sie gewöhnlich als besondere Fälle eines allgemeineren Gesetzes betrachtet, welches unter dem Namen des Satzes von LE CHATELIER bekannt ist und von OSTWALD[4] folgendermaßen ausgesprochen wird: Übt man auf ein im Gleichgewicht befindliches Gebilde einen Zwang aus, durch den das Gleichgewicht sich verschiebt, so tritt ein Vorgang ein, der sich dem Zwange widersetzt, d. h. dessen Erfolg teilweise aufhebt.

Dieser Satz von LE CHATELIER ist von großer Bedeutung, da er auf alle Systeme und alle Änderungen des Gleichgewichtszustandes anwendbar ist, einerlei ob es sich um physikalisches oder um chemisches Gleichgewicht handelt. Er gilt für Verdampfung und Schmelzung ebenso gut wie für Lösung und chemische Wirkung. Wenn in dem äußeren Zustand eines im Gleichgewicht befindlichen Systems irgendwelche Veränderungen vor sich gehen, so finden in allen Fällen auch innerhalb des Systems Vorgänge statt, die die Wirkung der äußeren Veränderungen aufzuheben streben.

Umwandlungen beim dreifachen Punkt. — Wenn wir diesen Satz auf Gleichgewichte beim dreifachen Punkt *S-L-V* anwenden und fragen, welche Umwandlungen in einem solchen System eintreten müssen, wenn die äußeren Druck- und Temperaturbedingungen geändert werden, so ist die allgemeine Antwort auf die Frage diese: Solange die drei Phasen anwesend sind, können keine Änderungen der Temperatur oder des Druckes des Systems eintreten, sondern nur Änderungen in den relativen Mengen der Phasen, d. h. dem Zwange, den eine Änderung der äußeren Bedingungen auf das System ausübt, wirken (den Sätzen von VAN'T HOFF und LE CHATELIER entsprechend) die innerhalb des Systems auftretenden Reaktionen und Umwandlungen entgegen. Wir gehen jetzt zur Diskussion dieser Änderungen über und betrachten zunächst den Einfluß einer Änderung der Temperatur bei konstantem Volum und konstantem Druck, und sodann die Wirkung einer Änderung des Druckes, wenn die Temperatur unverändert bleibt und wenn sie sich ändert.

Wenn das Volum konstant gehalten wird, so ist die Wirkung der Wärmezufuhr zu einem System beim dreifachen Punkt *S-L-V* etwas verschieden, je nachdem Volumvergrößerung oder Volumverkleinerung mit dem Übergange der festen Phase in den flüssigen Zustand verknüpft ist. In dem ersteren und häufigeren

[1] Wenn die spezifischen Volume v der Phasen bekannt sind, und ebenso die Wärmetönung Q bei der Umwandlung der einen Phase in die andere, so können diese Veränderungen auch quantitativ, und zwar mittels der thermodynamischen Gleichung $\frac{dp}{dt} = \frac{Q}{T(v_2 - v_1)}$ vorausgesagt werden.

[2] Studien zur Chemischen Dynamik, S. 223.

[3] LE CHATELIER, Compt. rend. 1884, **99**, 786.

[4] Grundlinien der anorg. Chemie, (2. Aufl.) S. 139.

Falle (Fig. 14) bewirkt Wärmezufuhr, daß eine gewisse Menge der festen Phase schmilzt, wobei die zugeführte Wärme latent wird, so daß die Temperatur des Systems also nicht steigt. Da aber das Schmelzen des festen Körpers mit einer Volumvergrößerung verbunden ist, was eine Erhöhung des Druckes zur Folge haben würde, so muß sich eine gewisse Menge des Dampfes zu einer Flüssigkeit verdichten, damit der Druck unverändert bleiben kann. Die Gesamtwirkung der Wärmezufuhr besteht also darin, daß sich sowohl feste Substanz als auch Dampf in Flüssigkeit verwandelt, d. h. es findet die Umwandlung $S + V \rightarrow L$ statt. Es wird daher von den relativen Mengen der festen Substanz und des Dampfes abhängen, was zuerst verschwindet. Wenn die feste Substanz zuerst verschwindet, so erhalten wir das System L-V, wenn der Dampf zuerst verschwindet, das System S-L. Wärmeentziehung bewirkt die umgekehrte Umwandlung $L \rightarrow S + V$: bei allen Temperaturen unterhalb des dreifachen Punktes ist daher die Flüssigkeit instabil oder metastabil (S. 18).

Wenn das Schmelzen mit Volumverkleinerung verbunden ist (z. B. Eis, Fig. 13), so wird das Schmelzen der festen Phase das Gesamtvolum vermindern, also den Druck erniedrigen. Infolgedessen muß ebenfalls eine gewisse Menge der festen Substanz in Dampf übergehen, wenn der Druck konstant bleiben soll. Wärmezufuhr bewirkt also die Reaktion $S \rightarrow L + V$, und Wärmeentziehung bewirkt die umgekehrte Umwandlung $L + V \rightarrow S$. Oberhalb der Temperatur des dreifachen Punktes kann die feste Substanz nicht existieren; unterhalb des dreifachen Punktes können beide Systeme, S-L und S-V, existieren, und es wird daher von den relativen Mengen Flüssigkeit und Dampf abhängen, welches dieser beiden Systeme entsteht, wenn dem System bei konstantem Volum Wärme entzogen wird.

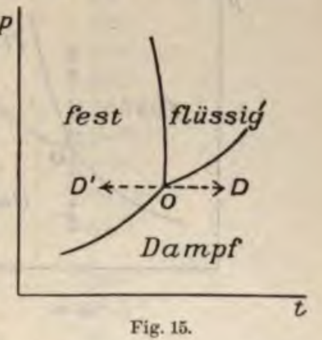


Fig. 15.

Dieselben Umwandlungen in den Phasen finden bei Wärmezufuhr oder Wärmeentziehung bei konstantem Druck statt, solange alle drei Phasen vorhanden sind. Fortgesetzte Wärmezufuhr bei konstantem Druck bewirkt jedoch schließlich die Bildung des bivarianten Systems Dampf allein, und fortgesetzte Wärmeentziehung bewirkt schließlich die Bildung der festen Phase allein. Dies ist leicht aus Fig. 15 zu ersehen. Die punktierte Linie $D'OD$ ist eine Linie konstanten Druckes. Wenn Wärme zugeführt wird, so geht das System die Linie OD entlang in das Dampfgebiet über, und wenn dem System Wärme entzogen wird, so geht es die Linie OD' entlang in das Gebiet der festen Phase über.

Ähnliche Umwandlungen finden statt, wenn das Volum des Systems geändert wird. Die Änderung des Volums kann entweder stattfinden, während das System weder Wärme aufnehmen, noch Wärme abgeben kann (adiabatische Änderung), oder so, daß ein Wärmeaustausch stattfinden kann (isothermische Änderung). Im letzteren Fall bleibt die Temperatur des Systems konstant, im ersteren Fall dagegen muß die Vergrößerung des Volums Verdampfung der Flüssigkeit zur Folge haben, weil beim dreifachen Punkt der Druck konstant bleiben muß, solange die drei Phasen anwesend sind. Dies muß aber ein Sinken der Temperatur zur Folge haben (da von außen keine Wärme zugeführt wird) und ein Teil der Flüssigkeit muß daher gefrieren. Auf diese Weise wird die latente Verdampfungswärme durch die latente Schmelzwärme ausgeglichen. Die Volumvergrößerung hat daher zur Folge, daß der Prozeß $L \rightarrow S + V$ stattfindet. Volumverminderung ohne Wärmeaustausch bewirkt die umgekehrte Umwandlung, $S + V \rightarrow L$. Im ersteren Fall entsteht schließlich das System S-V, im letzteren entweder das System S-L oder das System L-V, je nachdem der Dampf oder die feste Phase zuerst verschwindet.

Das Gesagte gilt für beide Typen des dreifachen Punktes, die durch Fig. 13 und Fig. 14 (S. 35) veranschaulicht werden. Ein Blick auf diese Figuren lehrt, daß Volumvergrößerung (Druckverminderung) schließlich zum System S-V führt, da bei Drucken unterhalb desjenigen des dreifachen Punktes die flüssige Phase nicht existieren kann. Volumverminderung (Druckerhöhung) anderseits führt entweder zum System S-L oder zum System L-V, da diese Systeme bei höheren Drucken als demjenigen des dreifachen Punktes existieren können. Wenn die Dampfphase verschwindet und wir zur Kurve S-L übergehen, so wird fortgesetzte Volumverminderung bei Systemen des ersten Typus (Fig. 13) von Fallen und bei Systemen des zweiten Typus (Fig. 14) von Steigen der Temperatur begleitet sein.

Wenn endlich die Temperatur konstant gehalten wird, d. h. wenn Wärme in das System eintreten und aus demselben austreten kann, so wird eine Änderung des Volums dieselben Umwandlungen der Phasen bewirken wie im vorhergehenden Fall, bis eine der Phasen verschwunden ist. Eine fortgesetzte Volumvergrößerung (Druckverminderung) wird dann bewirken, daß eine zweite Phase verschwindet. Das System läuft dann die punktierte Linie OE' (Fig. 16, 17) entlang, so daß schließlich nur noch die Dampfphase übrig bleibt. Umgekehrt, Volumverminderung (Druckerhöhung) führt schließlich zur festen (Fig. 16) oder zur flüssigen (Fig. 17) Phase allein, indem das System die punktierte Linie OE entlang läuft.

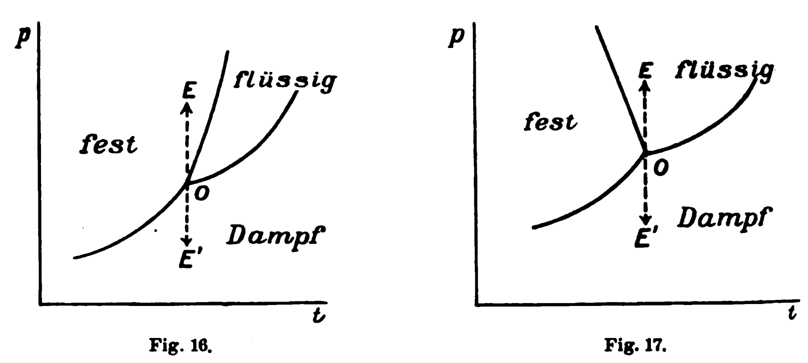


Fig. 16. Fig. 17.

Bei der Diskussion der Veränderungen, welche beim dreifachen Punkt stattfinden, wenn sich die Temperatur und der Druck ändern, haben wir nur den dreifachen Punkt S-L-V betrachtet. Das Gesagte gilt jedoch mutatis mutandis für alle dreifachen Punkte. Wenn daher die spezifischen Volume der Phasen bekannt sind, ebenso das Vorzeichen der Wärmetönung, von welcher die Umwandlung der einen Phase in die andere begleitet ist, so ist es möglich (mit Hilfe des Satzes von Le Chatelier) die Umwandlungen vorauszusagen, welche in einem System durch Änderung des Druckes und der Temperatur hervorgebracht werden.

Es verdient hervorgehoben zu werden, daß bei allen Umwandlungen beim dreifachen Punkt immer alle drei Phasen an der Umwandlung beteiligt sind[1]). Die Tatsache, daß z. B. bei der Umwandlung von fest in flüssig oder von flüssig in fest beim Schmelzpunkt bei Änderung der Temperatur anscheinend nur diese beiden Phasen beteiligt sind, hat seinen Grund darin, daß in der Regel ein sehr großer Überschuß der Dampfphase vorhanden ist und infolgedessen die feste oder die flüssige Phase zuerst verschwindet.

Bei dreifachen Punkten, bei welchen zwei feste Phasen mit einer flüssigen im Gleichgewicht sind, sind die Kurven um den dreifachen Punkt herum anders

[1]) Roozeboom, Zeitschr. phys. Chem. 1888, 2, 474.

angeordnet. Wir brauchen jedoch diese Fälle nicht ausführlich zu behandeln, da die Grundsätze, welche wir auf den dreifachen Punkt *S-L-V* angewandt haben, auch auf jeden anderen dreifachen Punkt angewandt werden können[1]).

Dreifacher Punkt Fest-Fest-Dampf. — Der dreifache Punkt Fest-Fest-Dampf ist von erheblicher Bedeutung. Als Beispiele solcher dreifacher Punkte wurden bereits der von Schwefel und von Zinn erwähnt, und ein Verzeichnis anderer Substanzen, die zwei feste Phasen bilden können, folgt unten. Der dreifache Punkt *S-S-V* ist nicht genau derselbe wie der Umwandlungspunkt, aber er ist es nahezu. Der Umwandlungspunkt ist diejenige Temperatur, bei welcher die relative Stabilität der beiden festen Phasen wechselt, wenn die Dampfphase abwesend ist und der Druck 1 Atm. beträgt, beim dreifachen Punkt dagegen ist der Druck der Dampfdruck des Systems selbst. Der Umwandlungspunkt steht daher zum dreifachen Punkt *S-S-V* in derselben Beziehung wie der Schmelzpunkt zum dreifachen Punkt *S-L-V*.

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten polymorphen Substanzen nebst den Temperaturen des Umwandlungspunktes zusammengestellt[2]).

Substanz	Umwandlungs-temperatur
Ammoniumnitrat:	
β-rhombisch → α-rhombisch . . .	35°
α-rhombisch → rhomboedrisch . . .	83°
rhomboedrisch → regulär	125°
Quecksilberjodid	126°
Kaliumnitrat	129°
Silberjodid	145°
Silbernitrat	160°
Schwefel	95,5°
Tetrabrommethan	46,8°
Thalliumnitrat:	
rhombisch → rhomboedrisch . . .	80°
rhomboedrisch → regulär	142,5°
Thalliumpikrat	46°
Zinn	20°

Sublimationskurve und Verdampfungskurve. — Wir haben bereits gesehen, daß bei Eis und flüssigem Wasser der Dampfdruck mit steigender Temperatur zunimmt und daß die Zunahme des Druckes pro Grad um so größer ist, je höher die Temperatur ist. Die Sublimationskurve und die Verdampfungskurve sind daher keine geraden Linien, sondern sie sind gekrümmt und zwar so, daß sie in dem gewöhnlichen *pt*-Diagramm die konvexe Seite der Temperaturachse zuwenden.

Bei Schwefel und Zinn nahmen wir an, daß von der festen Substanz Dampf abgegeben wird, obwohl der Dampfdruck bis jetzt noch nicht gemessen worden ist. Die Annahme ist aber durchaus gerechtfertigt, nicht nur aus theoretischen Gründen, sondern auch weil bei vielen festen Substanzen der Dampfdruck bei Temperaturen beobachtet worden ist, die weit unter dem Schmelzpunkt

---

1) Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte, I, S. 189.

2) Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte, I, S. 125. Für die Umwandlungstemperaturen des Ammoniumnitrats und des Silbernitrats siehe auch Zawidski, Zeitschr. physik. Chem. 04, **47**, 727.

liegen[1]). Bei einigen dieser Substanzen, z. B. Kampfer[2]), ist der Dampfdruck beträchtlich.

Aus zahlreichen Bestimmungen hat sich ergeben, daß alle Dampfdruckkurven dieselbe allgemeine Form besitzen, von der oben die Rede war. Man hat auch versucht, für die quantitativen Änderungen des Dampfdruckes bei verschiedener Temperatur einen allgemeinen Ausdruck zu erhalten, aber ohne Erfolg. Nichts destoweniger kann die qualitative Änderung oder die allgemeine Richtung de Kurven mit Hilfe des Satzes von Le Chatelier vorausgesagt werden.

Wie wir bereits wissen (S. 10) nimmt die Phasenregel keine Rücksicht au die molekulare Komplexität der Substanzen, welche am Gleichgewicht beteilig sind. Daher bildet eine Substanz in Berührung mit ihren dampfförmigen Disso ziationsprodukten (z. B. Ammoniumchlorid in Berührung mit Ammoniak und Chlor wasserstoff) ebenfalls ein univariantes System von einer Komponente, voraus gesetzt, daß die Dampfphase dieselbe Zusammensetzung wie die feste oder di flüssige Phase hat (S. 9). Für alle derartige Substanzen werden daher di Gleichgewichtsbedingungen durch eine Kurve von derselben allgemeinen Form dargestellt wie bei einer Substanz, die keine Dissoziation erleidet[3]). Dasselb Verhalten zeigen diejenigen Substanzen, welche beim Übergang in den feste oder flüssigen Zustand polymere Formen bilden (z. B. roter Phosphor). Wen solche Änderungen des molekularen Zustandes eintreten, ist jedoch die zur Her stellung des Gleichgewichtes erforderliche Zeit in der Regel größer, als wenn de molekulare Zustand in beiden Phasen derselbe ist.

Es ist leicht, aus den Figuren 13 und 14 die Wirkung einer Druck- ode Temperaturänderung auf die univarianten Systeme S-V oder L-V vorauszusager Wenn das Volum konstant gehalten wird, so bewirkt Wärmezufuhr eine Erhöhun des Druckes, das System S-V bewegt sich die Kurve AO entlang, bis bein dreifachen Punkt die flüssige Phase entsteht, und das System L-V bewegt sic die Kurve OB entlang. Solange zwei Phasen vorhanden sind, muß der Zustan des Systems durch diese beiden Kurven dargestellt sein. Umgekehrt, Wärme entziehung bewirkt Verdichtung von Dampf und folglich Verminderung de Druckes. Das System bewegt sich daher die Verdampfungskurve oder di Sublimationskurve entlang nach niedrigeren Temperaturen und Drucken hin, so lange das System univariant bleibt.

Wenn verhindert wird, daß Wärme in das System eintritt oder aus der System austritt, so bewirkt Vergrößerung des Volums (Verminderung des Druckes daß sich das System die Kurve BO entlang bewegt. Flüssigkeit verwandelt sic in Dampf und die Temperatur sinkt. Bei O kann feste Substanz auftreten, un die Temperatur des Systems bleibt dann konstant, bis die flüssige Phase ver schwunden ist (S. 37). Das System folgt dann der Kurve OA, bis die feste Phas verschwindet und nur noch Dampf übrig bleibt. Anderseits bewirkt Verminde rung des Volums (Zunahme des Druckes) Kondensation von Dampf, und da System S-V geht der Kurve AO entlang zu höheren Temperaturen und Drucke über. Bei O schmilzt die feste Substanz und das System geht schließlich in di Kurve OB oder OC über (S. 37).

Zufuhr oder Entziehung von Wärme bei konstantem Druck sowie Erhöhun oder Verminderung des Druckes bei konstanter Temperatur bewirkt, daß sic das System auf Linien parallel zur Temperaturachse, beziehungsweise der Druck achse bewegt. Es mag dem Leser überlassen werden, diese Änderungen nac Anleitung des auf S. 37 und 38 Gesagten näher zu verfolgen.

---

[1]) Roberts-Austen, Proc. Roy. Soc. **63**, 454; Spring, Zeitschr. phys. Chem. 1894, 15 65. S. a. S. 21.

[2]) Ramsay u. Young, Phil. Trans. 1884, **175**, 461; Allen, Trans. Chem. Soc. 190 **77**, 413.

[3]) Ramsay u. Young, Phil. Trans. 1886, **177**. 87.

Die Sublimationskurve aller Substanzen hat, soviel man weiß, ihre obere Grenze im Schmelzpunkt (dem dreifachen Punkt), obwohl die Möglichkeit eines überhitzten festen Körpers nicht ausgeschlossen ist. Die untere Grenze liegt, wenigstens theoretisch, beim absoluten Nullpunkt, vorausgesetzt daß keine neue Phase, z. B. eine neue kristallinische Modifikation, entsteht. Wenn der Sublimationsdruck einer Substanz bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes größer ist als der Atmosphärendruck, so sublimiert die Substanz ohne zu schmelzen, wenn sie in einem offenen Gefäß erhitzt wird, und Schmelzung ist nur bei einem Druck möglich, der größer als der Atmosphärendruck ist. Dies ist z. B. beim roten Phosphor (S. 29) der Fall. Wenn dagegen der Sublimationsdruck einer Substanz bei ihrem dreifachen Punkt S-L-V kleiner als der Atmosphärendruck ist, so schmilzt die Substanz, wenn sie in einem offenen Gefäß erhitzt wird.

Bei der Verdampfungskurve liegt die obere Grenze beim kritischen Punkt, bei dem die Flüssigkeit aufhört zu existieren[1]). Die untere Grenze ist durch die Temperatur bestimmt, bis zu welcher sich der metastabile Zustand der unterkühlten Flüssigkeit erstreckt.

Die Interpolation und Extrapolation der Dampfdruckkurven wird außerordentlich leicht gemacht durch eine von RAMSAY und YOUNG[2]) entdeckte Beziehung zwischen den Dampfdruckkurven verschiedener Substanzen. Es wurde beobachtet, daß bei nahe verwandten Substanzen das Verhältnis der absoluten Temperaturen, welche gleichen Dampfdrucken entsprechen, konstant ist, d. h. $\frac{T_1}{T_1'} = \frac{T_2}{T_2'}$. Wenn die beiden Substanzen nicht nahe miteinander verwandt sind, so läßt sich die Beziehung durch die Gleichung $\frac{T_1}{T_1'} = \frac{T_2}{T_2'} + c(t'-t)$ ausdrücken, in welcher c eine Konstante bedeutet, die einen kleinen positiven oder negativen Wert hat, und t' und t die Temperaturen sind, bei denen eine der Substanzen die beiden Werte des betreffenden Dampfdruckes hat. Wenn die Dampfdruckkurve einer Substanz bekannt ist, so läßt sich vermittels dieser Gleichung die Dampfdruckkurve einer anderen Substanz aus den Werten des Dampfdruckes dieser Substanz für zwei beliebige Temperaturen berechnen.

Schmelzkurve — Umwandlungskurve. — Die Schmelzkurve stellt die Gleichgewichtsbedingungen zwischen der festen und der flüssigen Phase dar. Sie veranschaulicht die Änderung des Schmelzpunktes einer Substanz mit der Änderung des Druckes.

Die Schmelzkurve ist, wie aus den Figuren 13 und 14 zu ersehen ist, entweder nach der Druckachse hin oder von derselben hinweg geneigt, d. h. Zunahme des Druckes kann den Schmelzpunkt entweder erniedrigen oder erhöhen. Es ist leicht, den Einfluß des Druckes auf den Schmelzpunkt in den beiden verschiedenen Fällen in qualitativer Weise vorauszusagen, wenn man die Sache im Lichte des Satzes von LE CHATELIER betrachtet (S. 36). Wasser dehnt sich beim Übergang in Eis aus. Wenn daher der Druck auf das System Eis-Wasser vergrößert wird, so wird eine Reaktion eintreten, die von einer Volumverminderung begleitet ist, d. h. das Eis wird schmelzen. Infolgedessen ist eine niedrigere Temperatur erforderlich, um den Zwang der Druckerhöhung zu vernichten, d. h. der Schmelzpunkt wird durch Druck erniedrigt. Im zweiten Fall ist der Übergang der Flüssigkeit in den festen Zustand von einer Volumverminderung begleitet. Die Wirkung einer Druckerhöhung ist daher die entgegengesetzte wie im vorhergehenden Fall.

---

[1]) TAMMANN hat jedoch gefunden, daß die Schmelzkurve (fest in Berührung mit flüssig) von Phosphoniumchlorid bis zu Temperaturen oberhalb des kritischen Punktes verfolgt werden kann (Arch. néer. 1901, [2], **6**, 224. Siehe auch S. A. Moss, Physical Review, 1903, **16**, 356).
[2]) Phil. Mag. 1886, **21**, 33.

Wenn der Wert der Schmelzwärme und die beim Schmelzen eintretende Volumänderung bekannt ist, so ist es möglich, die Wirkung des Druckes quantitativ zu berechnen (S. 36 Fußnote).

Wir haben bereits gesehen (S. 16), daß die Wirkung des Druckes auf den Schmelzpunkt einer Substanz als das Ergebnis theoretischer Betrachtungen vorausgesagt und zuerst am Eis experimentell nachgewiesen wurde. Bald darauf zeigte BUNSEN[1]), daß auch der Schmelzpunkt anderer Substanzen durch den Druck beeinflußt wird, und im Laufe der letzten Jahre ist der Einfluß des Druckes auf den Schmelzpunkt eingehend untersucht worden. Die Änderung des Schmelzpunktes ist jedoch gering. Eine Druckzunahme von 1 Atm. bewirkt im allgemeinen eine Erniedrigung des Schmelzpunktes um ungefähr 0,03°. Beim Wasser ist die Änderung viel kleiner (0,0076°) und beim Kampfer bedeutend größer (0,13°). Es ist also, mit anderen Worten, durchschnittlich ein Druck von mehr als 30 Atmosphären erforderlich, um eine Änderung des Schmelzpunktes um 1° zu bewirken.

Untersuchungen über den Einfluß des Druckes auf den Schmelzpunkt führten zu dem Resultat, daß die Schmelzkurve bis zu Drucken von mehreren hundert Atmosphären eine gerade Linie ist[2]). TAMMANN[3]) hat jedoch gefunden, daß bei weiterer Steigerung des Druckes die Schmelzkurve nicht gerade bleibt, sondern sich gegen die Druckachse biegt, so daß, wenn der Druck hinreichend gesteigert wird, vielleicht schließlich ein Maximum der Temperatur erreicht wird. Dies Maximum ist jedoch noch nicht beobachtet worden, obwohl die Schmelzpunktkurven mancher Substanzen bis zu Drucken von 4500 Atm. studiert worden sind. Dies erklärt sich zum Teil durch die Tatsache, daß das vermutete Maximum der Temperatur bei den meisten Substanzen bei sehr hohen Drucken liegt, sowie durch die Tatsache, daß, wie beim Eis (S. 20), andere feste Phasen auftreten können.

Was die obere Grenze der Schmelzkurve betrifft, so ist die Ansicht geäußert worden[4]), daß ebenso wie bei flüssig und Dampf auch bei fest und flüssig eine kritische Temperatur existiert, bei welcher die feste und die flüssige Phase identisch werden. Diese Ansicht durch Versuche zu bestätigen, ist jedoch bis jetzt nicht gelungen[5]).

Der Umwandlungspunkt wird ebenso wie der Schmelzpunkt durch den Druck beeinflußt, und auch dieser Punkt wird durch Druck entweder erhöht oder erniedrigt, so daß die Umwandlungskurve entweder nach der Druckachse hin oder von derselben hinweg geneigt sein kann. Auch die Richtung der Umwandlungskurve kann vorausgesagt werden, wenn die Volumänderung bekannt ist, welche die Umwandlung der einen Form in die andere begleitet. Beim Schwefel wird, wie wir gesehen haben, der Umwandlungspunkt durch Druckzunahme erhöht. Bei der Umwandlung der rhomboedrischen Form des Ammoniumnitrats in die α-rhombische dagegen wird, wie aus der folgenden Tabelle[6]) hervorgeht, der Umwandlungspunkt durch Druck erniedrigt.

Temperatur	Druck
85,85°	1 Atm.
84,38°	100 „
83,03°	200 „
82,29°	250 „

[1]) Pogg. Ann. 1850, **81**, 562.
[2]) BARUS, Amer. Jour. Sci. 1892, **42**, 125; MACK, Compt. rend. 1898, **127**, 361; HULETT, Zeitschr. phys. Chem. 1899, **38**, 629.
[3]) Ann. d. Phys. 1899 [3], **68**, 553; 1900 [4], **1**, 275; **2**, 1; **3**, 161; s. auch TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903.
[4]) OSTWALD, Lehrbuch II, **2**, 373; POYNTING, Phil. Mag. 1881, [5], **12**, 2; PLANCK, Wied. Ann. 1882, **15**, 446.
[5]) ROOZEBOOM, Die heterogenen Gleichgewichte, I, S. 91.
[6]) LUSSANA, Il nuovo Cimento, 1895, [4], I, 105.

Nach den vorliegenden Untersuchungen hat es den Anschein, daß die Um-andlungskurve praktisch eine gerade Linie ist. Es ist jedoch von Tammann eim Glaubersalz gefunden worden, daß durch Drucksteigerung die Umwandlungs-urve durch ein Temperaturmaximum geht und also einen ähnlichen Verlauf auf-reist, wie ihn Tammann für die Schmelzkurve vermutet (Tammann, Zeitschr. phys. Chem. 1903, **46**, 818).

Überschreitungen. Metastabile Gleichgewichte. — Bisher haben wir nur ysteme im stabilen Gleichgewicht betrachtet. Wir haben aber bereits im Falle les Wassers gesehen, daß beim Abkühlen der Flüssigkeit auf den dreifachen Punkt nicht notwendigerweise Erstarrung eintritt, obwohl die erforderlichen Be-lingungen erfüllt sind. Ebenso haben wir (S. 23) gesehen, daß der rhombische Schwefel über den Umwandlungspunkt erhitzt werden und daß monokliner Schwefel bei Temperaturen unter dem Umwandlungspunkt erhalten werden kann, obgleich n beiden Fällen Umwandlung in eine stabilere Form möglich ist. Die Systeme rerden durch verzögerte Umwandlung, d. h. durch Überschreitung des Umwand-ungspunktes, ohne daß die zu diesem gehörende Umwandlung eintritt, metastabil.

Dasselbe Widerstreben, die neue Phase zu bilden, wird bei der Erscheinung les Überhitzens von Flüssigkeiten sowie beim „Hängen" des Quecksilbers im Barometer beobachtet, in welchem Falle die Dampfphase nicht entsteht. Wir önnen daher allgemein sagen, daß eine neue Phase nicht notwendiger-reise sofort entsteht, wenn das System in einen solchen Zustand ibergeht, durch den die Existenz dieser Phase ermöglicht wird. Das ystem erfährt keine Umwandlung, durch welche es in denjenigen Zustand über-eht, der unter dem herrschenden Druck und der herrschenden Temperatur der tabilste ist, sondern diese Umwandlung wird verzögert, und das System wird netastabil. Nur beim Übergang der festen Form in die flüssige Phase, in einem ystem von einer Komponente ist ein solches Widerstreben, die neue Phase zu ilden, noch nicht beobachtet worden.

Um die Bildung der neuen Phase zu sichern, ist es notwendig, aß diese Phase anwesend ist. Die Anwesenheit der festen Phase ver-indert die Unterkühlung der Flüssigkeit, und die Anwesenheit der Dampfphase erhindert die Überhitzung der Flüssigkeit. Aber selbst in Gegenwart der tabileren Phase erfolgt die Umwandlung der metastabilen Phase mit sehr ver-chiedener Geschwindigkeit, in manchen Fällen fast momentan, in anderen so angsam, daß sie zu ihrer Vollendung Hunderte von Jahren erfordert. Diese angsamkeit der Umwandlung ist der Grund, welcher die Existenz der metastabilen ormen in Berührung mit der stabileren Phase ermöglicht. So ist z. B. der Kalkspat ei gewöhnlicher Temperatur die stabilere Form des Calciumkarbonats[1], aber rotzdem existiert die weniger stabile Modifikation, der Aragonit, unter den ge-öhnlichen Bedingungen in einem anscheinend sehr stabilen Zustand.

Was die Menge der neuen Phase betrifft, die erforderlich ist, um die Um-andlung der metastabilen Phase zu bewirken, so sind quantitative Messungen ur für den Beginn der Kristallisation in einer unterkühlten Flüssigkeit ausgeführt orden[2]. Das Resultat dieser Untersuchungen war, daß beim unterkühlten alol die äußerst geringe Menge von 1×10^{-7} g der festen Phase hinreicht, um Kristallisation zu bewirken. Die Kristallisation einer unterkühlten Flüssigkeit kann edoch nur durch einen „Kern" derselben Substanz im festen Zustand bewirkt rerden oder, was ebenfalls beobachtet worden ist, durch einen Kern einer somorphen festen Phase. Sie wird nicht durch die Anwesenheit eines beliebigen esten Körpers bewirkt[3].

[1] Foote, Zeitschr. phys. Chem. 1900, **33**, 740.
[2] Ostwald, Zeitschr. phys. Chem. 1897, **22**, 289.
[3] Siehe jedoch die Arbeit von Jaffé über übersättigte Lösungen, Zeitschr. physikal. Chem. 903, **43**. 565.

Umwandlungsgeschwindigkeit. — Es wurde schon darauf hingewiesen, mit welcher Langsamkeit die reziproke Umwandlung der polymorphen Formen vor sich gehen kann. Beim Zinn z. B. wurde gefunden, daß die weiße Modifikation trotz ihrer anscheinenden Beständigkeit sich unter den gewöhnlichen Druck- und Temperaturverhältnissen im metastabilen Zustand befindet. Dieser hohe Grad von Stabilität rührt von der Langsamkeit her, mit der die Umwandlung in die graue Form vor sich geht.

Dieselbe Erscheinung, welche man beim Zinn beobachtet hat, findet man bei allen Umwandlungen im festen Zustand, allein die Umwandlungsgeschwindigkeit ist in manchen Fällen geringer als in anderen und scheint mit zunehmender Valenz des Elementes abzunehmen[1]). Diesem Umstand schreibt VAN'T HOFF die große Beständigkeit vieler tatsächlich instabiler (oder metastabiler) Kohlenstoffverbindungen zu.

Es ist bereits erwähnt worden, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit durch verschiedene Mittel beschleunigt werden kann. Eins der wichtigsten dieser Mittel besteht in der Anwendung einer Flüssigkeit, in der sich die festen Phasen lösen. Wie wir gesehen haben, hat bei einer beliebigen Temperatur die weniger stabile Form den höheren Dampfdruck, während beim Umwandlungspunkt der Dampfdruck beider Formen identisch wird. Ähnlich verhält es sich mit der Löslichkeit. Es läßt sich theoretisch begründen und durch den Versuch beweisen, daß bei einer beliebigen Temperatur die Löslichkeit der weniger stabilen Form größer ist als die der stabileren, daß dagegen beim Umwandlungspunkt die Löslichkeit der beiden Formen identisch wird[2]).

Wenn daher die beiden festen Phasen mit einem Lösungsmittel in Berührung gebracht werden, so löst sich die weniger stabile Phase in größerer Menge als die stabilere. Die Lösung wird daher in bezug auf die letztere übersättigt und diese scheidet sich aus. Durch das Lösungsmittel wird daher die allmähliche Umwandlung der weniger stabilen Form in die stabilere bewirkt. In dieser Weise ist die Beschleunigung der Umwandlung des weißen Zinns in graues durch die Anwesenheit einer Lösung von Ammoniumzinnchlorid (S. 26) zu erklären. In der Regel wird die Umwandlung einer festen Phase in eine andere durch Lösungsmittel beschleunigt. Diese können aber auch einen verzögernden Einfluß auf die Umwandlungsgeschwindigkeit ausüben, was z. B. von REINDERS am Quecksilberjodid[3]) beobachtet wurde.

Auch die Umwandlungsgeschwindigkeit wird durch verschiedene Lösungsmittel in verschiedener Weise beeinflußt, und die Umwandlung erfolgt anscheinend, wenigstens in einigen Fällen, um so langsamer, je zähflüssiger das Lösungsmittel ist. So teilen KASTLE und REED[4]) mit, daß gelbe Kristalle von Quecksilberjodid, die gewöhnlich sehr schnell in die rote Modifikation übergehen, länger als ein Jahr unter Vaselin aufbewahrt worden sind.

Auch die Temperatur hat einen großen Einfluß auf die Umwandlungsgeschwindigkeit. Je höher die Temperatur ist und je weiter sie vom Gleichgewichtspunkt (Umwandlungspunkt) entfernt ist, desto größer ist die Umwandlungsgeschwindigkeit. Oberhalb des Umwandlungspunktes wirken diese beiden Faktoren in demselben Sinne und die Umwandlungsgeschwindigkeit nimmt daher mit steigender Temperatur immer mehr zu. Unterhalb des Umwandlungspunktes dagegen wirken die beiden Faktoren in entgegengesetztem Sinne, und je mehr die Temperatur erniedrigt wird, desto mehr wird der Einfluß der Entfernung vom Gleichgewichtspunkt ausgeglichen. Es muß daher ein Punkt erreicht werden, bei welchem

[1]) VAN'T HOFF, Arch. néer. 1901, **6**, 471.

[2]) S. z. B. die Bestimmung der Löslichkeit des rhombischen und des monoklinen Schwefels von J. MEYER, Zeitschr. anorg. Chem. 1902, **33**, 140.

[3]) Zeitschr. phys. Chem. 1899, **32**, 506.

[4]) Amer. Chem. Jour. 1902, **27**, 209.

die Geschwindigkeit ein Maximum ist. Wenn die Temperatur unter diesen Punkt sinkt, so nimmt die Umwandlungsgeschwindigkeit sehr schnell ab. Der Punkt des Maximums der Geschwindigkeit ist jedoch kein bestimmter, indem er durch verschiedene Ursachen beeinflußt wird. Beim Zinn z. B. hängt er, wie COHEN gefunden hat, davon ab, ob das Metall bereits eine Umwandlung erlitten hat, ebenso von der Anwesenheit verschiedener Flüssigkeiten[1]).

Endlich übt die Anwesenheit geringer Mengen von verschiedenen Substanzen — Katalysatoren — einen großen Einfluß auf die Umwandlungsgeschwindigkeit aus. So wird z. B. die Umwandlung des weißen Phosphors in roten durch die Anwesenheit von Jod beschleunigt (S. 28).

Größere Aufmerksamkeit ist dem Studium der Kristallisationsgeschwindigkeit einer unterkühlten Flüssigkeit zugewendet worden. Die ersten Versuche in dieser Richtung wurden von GERNEZ[2]) ausgeführt und betrafen die Kristallisationsgeschwindigkeit von Phosphor und Schwefel. Seitdem ist die Kristallisationsgeschwindigkeit anderer unterkühlter Flüssigkeiten untersucht worden, z. B. der Essigsäure und des Phenols von MOORE[3]), des unterkühlten Wassers von TUMLIRZ[4]) und einer Anzahl organischer Substanzen von TAMMANN[5]), FRIEDLÄNDER und TAMMANN[6]) und von BOGOJAWLENSKI[7]).

Bei der Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit waren die unterkühlten Flüssigkeiten in engen Glasröhren enthalten, und es wurde die Zeit ermittelt, die zum Fortschreiten der Kristallisation um eine gewisse Strecke der Röhre erforderlich war. Die Geschwindigkeit wurde in Millimetern per Minute ausgedrückt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen sich in folgender Weise zusammenfassen. Für jeden Grad der Unterkühlung einer Flüssigkeit ist die Kristallisationsgeschwindigkeit konstant. Wenn der Grad der Unterkühlung zunimmt, nimmt auch die Kristallisationsgeschwindigkeit zu und erreicht schließlich bei einem gewissen Punkt ein Maximum, welches für jede Substanz einen bestimmten charakteristischen Wert besitzt. Dieses Maximum bleibt innerhalb gewisser Temperaturgrenzen konstant. Dann nimmt die Geschwindigkeit ziemlich schnell ab und kann bei hinreichender Abkühlung gleich Null werden. Die Flüssigkeit geht dann in eine glasartige Masse über, die (praktisch) selbst in Berührung mit der kristallinischen festen Substanz permanent bleibt.

Wenn die Kristallisationsgeschwindigkeit bei Temperaturen über dem Punkt der Maximalgeschwindigkeit studiert wird, findet man, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit durch Hinzufügung fremder Substanzen vermindert wird. In manchen Fällen hat man gefunden, daß die Verminderung in der Geschwindigkeit, welche durch Hinzufügung äquivalenter Mengen verschiedener Substanzen hervorgebracht wird, dieselbe ist, und es schien nach PICKARDT möglich zu sein, in dieser Weise die Molekulargewichte von Substanzen zu bestimmen[8]). Diese Regel gilt jedoch keineswegs allgemein. So wurde von F. DREYER[9]) beim Studium der Kristallisationsgeschwindigkeit von Formanilid gefunden, daß die Verminderung der Geschwindigkeit, welche durch Hinzufügung äquivalenter Mengen verschiedener Substanzen bewirkt wird, nicht dieselbe ist, sondern daß die Hinzufügung fremder Substanzen einen spezifischen Einfluß auf die Kristallisationsgeschwindigkeit ausübt. Auch gilt die Regel von PICKARDTS natürlich

---

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 1900, **35**, 588.
[2]) Compt. rend. 1882, **95**, 1278; 1884, **97**, 1298, 1366, 1433. Siehe auch R. SCHENCK, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 351 (1902); **36**, 979 (1903).
[3]) Zeitschr. phys. Chem. 1893, **12**, 545.
[4]) Sitzungsb. Wien. Akad. 1894, **103**, IIa, 226.
[5]) Zeitschr. phys. Chem. **23**—**29**. S. auch KÜSTER, daselbst **25**—**28**.
[6]) Zeitschr. phys. Chem. 1898, **24**, 152.
[7]) Daselbst, 1898, **27**, 585.
[8]) E. VON PICKARDT, Zeitschr. phys. Chem. 1902, **42**, 17.
[9]) Zeitschr. phys. Chem. 1904, **48**, 467.

nicht, wenn die fremde Substanz mit der kristallisierenden Substanz Mischkristalle (10. Kap.) bildet[1]).

Wenn die Kristallisationsgeschwindigkeit bei Temperaturen unter dem Punkt der Maximalgeschwindigkeit studiert wird, so findet man, daß die Hinzufügung fremder Substanzen die Kristallisationsgeschwindigkeit in manchen Fällen steigert, in anderen Fällen vermindert.

Regel der Reaktionsstufen. — Wenn Schwefeldampf auf die gewöhnliche Temperatur abgekühlt wird, so verdichtet er sich zunächst zu Tropfen, die in amorpher Form erstarren und erst nach einiger Zeit kristallinisch werden, und wenn Phosphordampf verdichtet wird, so entsteht zunächst weißer Phosphor und nicht die stabilere Form, roter Phosphor. Man hat auch beobachtet, daß der Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur (also weit unter dem Umwandlungspunkt) aus Lösungen in Benzol, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und anderen Lösungsmitteln häufig in der monoklinen Form kristallisiert, und daß diese weniger stabilen Kristalle erst nachher in die stabilere rhombische Form übergehen[2]). Ein ähnliches Verhalten ist auch bei der Umwandlung der monotropen Kristallformen des Schwefels beobachtet worden[3]).

Es ließen sich noch viele andere Beispiele anführen. Bei organischen Verbindungen z. B. beobachtet man häufig, daß eine Substanz aus einer Lösung zunächst als Flüssigkeit ausgeschieden wird, die erst später in die stabilere kristallinische Form übergeht. Auch bei der Analyse bewirkt schnelle Fällung aus konzentrierter Lösung oft die Ausscheidung einer weniger stabilen und daher mehr löslichen amorphen Form.

Wegen der Häufigkeit der Erscheinung, daß zunächst die weniger stabile Form entsteht, hat OSTWALD[4]) die Regel der Reaktionsstufen aufgestellt. Sie besagt, daß ein System aus einem weniger stabilen Zustand nicht sofort in den stabilsten von allen möglichen Zuständen, sondern zuerst in den nächst beständigeren und nachher stufenweise in den stabilsten übergeht. Dies Gesetz erklärt die Bildung der metastabilen Formen monotroper Substanzen, die sonst nicht zu erhalten sein würden. Es ist nicht immer möglich, die Bildung der am wenigsten stabilen Form zu beobachten, allein es läßt sich ganz gut denken, daß dies von der großen Geschwindigkeit herrührt, mit der jene weniger stabile Form in die stabilere übergeht. Nach dem, was wir über die Umwandlungsgeschwindigkeit metastabiler Phasen gelernt haben, ist es leicht zu verstehen, daß schnelle Abkühlung auf eine niedrige Temperatur die weniger stabile Form zu erhalten strebt, und in Anbetracht des beschleunigenden Einflusses der Temperatur auf die Umwandlungsgeschwindigkeit ist es zu verstehen, daß die Bildung der weniger stabilen Form in überhitzten Systemen schwieriger zu beobachten ist als in unterkühlten. Die Faktoren, welche die Geschwindigkeit beeinflussen, mit der die weniger stabile Modifikation entsteht, scheinen jedoch sehr verschiedenartig zu sein[5]).

Obwohl man eine Anzahl von Ausnahmen, wenigstens scheinbarer Ausnahmen von der OSTWALDschen Regel beobachtet hat, bildet sie doch ein ausgezeichnetes Mittel, die beobachteten Erscheinungen zusammenzufassen.

---

[1]) M. PADOA, Accad. Lincei, Atti, 1904, **13**, 329.

[2]) DEVILLE, Compt. rend. 1852, **34**, 561; PAYEN, daselbst, 1852, **34**, 508; DEBRAY, daselbst, 1858, **46**, 576.

[3]) BRAUNS, N. Jahrb. Miner. 1899, **13** (Beilageband), 84. Vgl. auch JAFFÉ, Zeitschr. phys. Chem. 1903, **43**, 565.

[4]) Lehrbuch, II, **2**, 445; s. auch Grundlinien der anorganischen Chemie. S. **215** ff.

[5]) SCHAUM und SCHÖNBECK, Ann. d. Phys. 1902 [4], **8**, 652. Siehe auch JAFFÉ, Zeitschr. phys. Chem. 1903, **43**, 565; C. FÜCHTBAUER, daselbst, 1904, **48**, 549.

Fünftes Kapitel.

Systeme aus zwei Komponenten. Dissoziationserscheinungen.

Im vorhergehenden haben wir das Verhalten von Systemen studiert, die nur us einer Komponente bestehen, oder von Systemen, in denen alle Phasen, inerlei ob fest, flüssig oder gasförmig, dieselbe chemische Zusammensetzung aben (S. 9). In manchen Fällen war die Komponente eine einfache Substanz, . B. Phosphor oder Schwefel, in anderen Fällen dagegen war die Komponente eine chemische Verbindung, z. B. Wasser. Die Systeme, zu deren Betrachtung wir jetzt übergehen, sind dadurch charakterisiert, daß die verschiedenen Phasen nicht mehr dieselbe chemische Zusammensetzung haben. Sie können daher der Definition gemäß nicht mehr als System aus einer Komponente angesehen werden.

In den meisten Fällen wird es nicht schwierig sein, über die Anzahl der Komponenten zu entscheiden, wenn man sich an die auf S. 8 und 9 gegebenen Regeln erinnert. Wenn die Zusammensetzung aller Phasen, jede als ein Ganzes betrachtet, dieselbe ist, so muß das System als eins der ersten Ordnung oder als ein System aus einer Komponente betrachtet werden. Wenn zwei der am Gleichgewicht beteiligten Substanzen notwendig und hinreichend sind, um die Zusammensetzung sämtlicher Phasen für den Fall des Gleichgewichtes auszudrücken, so ist das System ein solches von zwei Komponenten. Welche zwei der möglichen Substanzen als Komponenten zu wählen sind, ist jedoch bis zu einem gewissen Grade willkürlich.

Die Grundsätze, welche bei der Wahl der Komponenten maßgebend sind, werden am besten durch das Studium der im folgenden gegebenen Beispiele gelernt.

Verschiedene Systeme aus zwei Komponenten. — Wenn wir die Phasenregel,

$$P + F = C + 2 \quad ,$$

auf Systeme aus zwei Komponenten anwenden, so sehen wir, daß vier Phasen miteinander im Gleichgewicht sein müssen, wenn das System invariant sein soll; wei Komponenten in drei Phasen bilden ein univariantes, zwei Komponenten in wei Phasen ein bivariantes System. Für Systeme aus einer Komponente war er höchste Grad der Veränderlichkeit zwei (eine Komponente in einer Phase); Systemen aus zwei Komponenten ist jedoch, wie aus der Formel hervorgeht, n höherer Grad von Freiheit möglich. Zwei Komponenten, die nur in einer hase existieren, bilden ein trivariantes System oder ein System mit drei Freiheitsaden. Außer dem Druck und der Temperatur muß daher noch ein dritter ränderlicher Faktor gewählt werden, und als solcher wird die Konzentration r Komponenten genommen. In Systemen aus zwei Komponenten kann sich o nicht nur, wie in Systemen aus einer Komponente, der Druck und die

wollen wir nur die Systeme *S-S-V*, d. h. die Systeme aus zwei festen dampfförmigen Phase behandeln.

Als Beispiel möge zunächst der bekannte Fall der Dissoziation voı karbonat dienen. Diese Substanz zerfällt beim Erhitzen in Calciumoxy brannten Kalk und Kohlendioxyd, was durch die Gleichung $CaCO_3 \rightleftarrows$ C ausgedrückt wird. Nach unserer Definition (S. 6) haben wir hier Phasen, Calciumkarbonat und Calciumoxyd, und eine Dampfphase. I ist daher univariant. Jeder Temperatur entspricht also ein bestimmter Druck des Kohlendioxyds (Dissoziationsdruck), und dieser befolgt dasse wie der Dampfdruck einer reinen Flüssigkeit (S. 13), d. h. er ist unab den relativen und absoluten Mengen der beiden festen Phasen und Volum der Dampfphase. Wenn die Temperatur konstant gehalten wi wirkt eine Zunahme des Volums, daß eine weitere Menge des Karbon: bis der Druck wieder den der gegebenen Temperatur entsprechenden M erreicht. Anderseits bewirkt eine Verminderung des Volums, daß sic wisse Menge des Kohlendioxyds mit dem Calciumoxyd verbindet, bis wieder seinen ursprünglichen Wert erreicht.

Der Dissoziationsdruck des Calciumkarbonats wurde zuerst von studiert. Genauere Messungen wurden von Le Chatelier[2]) ausgeführ folgenden zusammengehörigen Werte von Temperatur und Druck fand

Temperatur	Druck in cm Quecksilber
547°	2,7
610°	4,6
625°	5,6
740°	25,5
745°	28,9
810°	67,8
812°	76,3
865°	133,3

Wie aus dieser Tabelle zu ersehen ist, wird der Druck des Koł erst bei ungefähr 812° gleich dem Atmosphärendruck. Die vollständige des Calciumkarbonats würde daher unterhalb dieser Temperatur durch hitzen in einem offenen Gefäß nicht zu bewirken sein. Wenn aber d dioxyd sofort nach seiner Bildung, etwa durch einen Luftstrom, entfer kann die vollständige Zerlegung schon bei viel niedrigerer Temperat werden. Denn das Dissoziationsgleichgewicht des Karbonats hängt nu Partialdruck des damit in Berührung stehenden, gasförmigen Kohlend und wenn dieser niedrig gehalten wird, so kann die Zersetzung selbst Temperatur erfolgen, die tiefer liegt als diejenige, bei welcher der Kohlendioxyds gleich dem Atmosphärendruck ist.

Ammoniakverbindungen der Metallchloride. — Ammoniak Eigenschaft, sich mit verschiedenen Substanzen, namentlich den verbindungen der Metalle, zu Verbindungen zu vereinigen, die bei das Ammoniak wieder abgeben. Wenn z. B. Ammoniak über Silber leitet wird, so wird das Gas absorbiert und es entstehen je nach den bedingungen die Verbindungen $AgCl \cdot 3 NH_3$ und $2 AgCl \cdot 3 NH_3$. Di

[1]) Compt. rend. 1867, **64**, 603.
[2]) Compt. rend. 1883, **102**, 1243.

am längsten bekannten Substanzen dieser Klasse und sie wurden von FARADAY bei seinen Versuchen über die Verflüssigung des Ammoniaks benutzt. Ähnliche Verbindungen sind durch Einwirkung von Ammoniak auf Silberbromid, Silberjodid, Silbercyanid und Silbernitrat, auch auf die Halogenverbindungen von Calcium, Zink, Magnesium und andere Salze dargestellt worden. Das Verhalten der Ammoniakverbindungen von Silberchlorid ist typisch für diese Klasse von Verbindungen und mag hier kurz beschrieben werden.

ISAMBERT[1]) fand, daß sich Silberchlorid bei Temperaturen unter 15° mit Ammoniak zu der Verbindung $AgCl \cdot 3\,NH_3$ vereinigt, während bei Temperaturen über 15° die Verbindung $2\,AgCl \cdot 3\,NH_3$ entsteht. Es zeigte sich, daß diese beiden Substanzen beim Erhitzen Ammoniak abgeben und daß der Druck dieses Gases in beiden Fällen bei einer gegebenen Temperatur konstant, bei der ersteren Verbindung dagegen größer ist als bei der letzteren, ferner daß der Druck unabhängig von der Menge der zersetzten Substanz ist. Das Verhalten dieser beiden Substanzen ist also ganz analog dem Verhalten des Calciumkarbonats, und auch die Erklärung ist eine ähnliche.

Wenn wir die Sache vom Standpunkt der Phasenregel aus betrachten, so sehen wir, daß wir es hier mit zwei Komponenten, AgCl und NH_3, zu tun haben. Beim Erhitzen zerfallen die Verbindungen nach folgenden Gleichungen:

$$2\,(AgCl \cdot 3\,NH_3) \rightleftarrows 2\,AgCl \cdot 3\,NH_3 + 3\,NH_3 \quad ,$$
$$2\,AgCl \cdot 3\,NH_3 \rightleftarrows 2\,AgCl + 3\,NH_3 \quad .$$

Es sind also drei Phasen vorhanden, im ersten Falle $AgCl \cdot 3\,NH_3$; $2\,AgCl \cdot 3\,NH_3$ und NH_3, im zweiten $2\,AgCl \cdot 3\,NH_3$; AgCl und NH_3. Diese beiden Systeme sind daher univariant, und jeder Temperatur muß ein bestimmter Dissoziationsdruck entsprechen, einerlei in welchen Mengen die Phasen anwesend sind. Wenn die Temperatur konstant gehalten, aber das Volum vergrößert (oder das entwickelte Ammoniak hinweggepumpt) wird, so bleibt der Druck konstant, solange die beiden festen Phasen $AgCl \cdot 3\,NH_3$ und $2\,AgCl \cdot 3\,NH_3$ anwesend sind, d. h. so lange, bis die ammoniakreichere Verbindung vollständig zersetzt ist. Dann fällt der Druck plötzlich auf denjenigen Wert, welcher dem System $2\,AgCl \cdot 3\,NH_3$ — AgCl — NH_3 entspricht. Der Druck bleibt dann bei konstanter Temperatur wieder konstant, bis alles Ammoniak abgepumpt ist. Dann fällt der Druck wieder plötzlich auf denjenigen Wert, welcher dem aus festem Silberchlorid in Berührung mit seinem Dampf bestehenden System entspricht.

Die umgekehrten Umwandlungen finden statt, wenn der Druck des Ammoniaks allmählich erhöht wird. Wenn das Volum kontinuierlich verkleinert wird, so nimmt der Druck anfangs zu, bis er einen gewissen Wert erreicht hat. Dann kann die Verbindung $2\,AgCl \cdot 3\,NH_3$ entstehen, und der Druck bleibt jetzt konstant, bis sämtliches Silberchlorid verschwunden ist. Dann steigt der Druck wieder, bis er den Wert erreicht hat, bei dem die Verbindung $AgCl \cdot 3\,NH_3$ entstehen kann, und bleibt so lange konstant, bis die Verbindung von niedrigerem Ammoniakgehalt vollständig verschwunden ist. Beim Übergang von einem System zum anderen findet keine allmähliche Änderung des Druckes statt, sondern der Druck ändert sich plötzlich, wie es die Phasenregel erfordert und wie es auch durch den Versuch nachgewiesen ist[2]).

Die Dissoziationsdrucke der beiden Verbindungen von Silberchlorid und Ammoniak, wie sie von ISAMBERT[3]) ermittelt worden sind, sind in der folgenden Tabelle gegeben:

---

[1]) Compt. rend. 1868, **66**, 1259.
[2]) HORSTMANN, Ber. 1876, **9**, 749.
[3]) a. a. O.

$AgCl \cdot 3\,NH_3$		$2\,AgCl \cdot 3\,NH_3$	
Temperatur	Druck	Temperatur	Druck
0°	29,3 cm	20,0°	9,3 cm
10,6°	50,5 „	31,0°	12,5 „
17,5°	65,5 „	47,0°	26,8 „
24,0°	93,7 „	58,5°	52,8 „
28,0°	135,5 „	69,0°	78,6 „
34,2°	171,3 „	71,5°	94,6 „
48,5°	241,4 „	77,5°	119,8 „
51,5°	413,2 „	83,5°	159,3 „
54,0°	464,1 „	86,1°	181,3 „
		88,5°	201,3 „

Die Bedingungen für die Bildung dieser beiden Verbindungen beim Überleiten von Ammoniak über Silberchlorid sind aus der Tabelle leicht zu ersehen. Beim Monochloridtriammoniak wird der Dissoziationsdruck bei einer Temperatur von ungefähr 20° gleich dem Atmosphärendruck. Oberhalb dieser Temperatur kann es daher nicht bei Atmosphärendruck durch Einwirkung von Ammoniak auf Silberchlorid entstehen. Das Dichloridtriammoniak dagegen kann entstehen, da sein Dissoziationsdruck bei dieser Temperatur nur 9 cm beträgt und erst bei ungefähr 68° gleich dem Atmosphärendruck wird. Diese Temperatur bildet daher die Grenze, oberhalb deren bei Atmosphärendruck eine Vereinigung von Silberchlorid und Ammoniak nicht stattfinden kann.

Es mag hier auf die Tatsache hingewiesen werden, auf die wir später noch zurückkommen werden, daß **zwei** feste Phasen erforderlich sind, damit der Dissoziationsdruck bei einer gegebenen Temperatur bestimmt ist. Für die genaue Bestimmung dieses Druckes muß nicht nur bekannt sein, welches die Substanz ist, die eine Dissoziation erleidet, sondern auch, welches das feste Produkt ist, welches durch die Dissoziation entsteht. Für die Bestimmung des Gleichgewichtes ist das letztere ebenso wichtig wie das erstere. Einen Beweis hierfür werden wir sogleich bei einer analogen Klasse von Erscheinungen, nämlich der Dissoziation wasserhaltiger Salze finden.

Salze mit Kristallwasser. — Bei der Entwässerung kristallinischer Salze, welche Kristallwasser enthalten, begegnen wir ganz ähnlichen Erscheinungen wie die, welche wir soeben betrachtet haben. Ein wasserhaltiges Salz zerfällt beim Erwärmen in ein niederes Hydrat (oder wasserfreies Salz) und Wasserdampf. Da die Anzahl der Komponenten, Salz und Wasser[1], gleich zwei, und die Anzahl der Phasen, Hydrat *a*, Hydrat *b* (oder wasserfreies Salz) und Dampf, gleich drei ist, so ist das System univariant, und jeder Temperatur entspricht ein bestimmter Dampfdruck (der Dissoziationsdruck), der unabhängig ist von den relativen oder absoluten Mengen der Phasen, d. h. von der Menge des Hydrats, welches bereits eine Dissoziation oder Entwässerung erlitten hat.

Die Konstanz des Dissoziationsdruckes ist von verschiedenen Forschern[2] eine Reihe von Jahren früher, als die Notwendigkeit derselben theoretisch begründet wurde, experimentell nachgewiesen worden. Bei Salzen, welche mehrere Hydrate bilden, wie z. B. Kupfersulfat, erhalten wir eine Reihe von Dissoziationskurven ($p\,t$-Kurven). In Fig. 19 sind die Dampfdruckkurven der folgenden univarianten Systeme von Kupfersulfat und Wasser schematisch dargestellt:

[1] Wegen der Wahl der Komponenten — wasserfreies Salz und Wasser anstatt wasserhaltiges Salz und Wasser — vgl. S. 9.

[2] Siehe OSTWALD, Lehrbuch, II. 2, 527.

Kurve OA: $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O \rightleftarrows CuSO_4 \cdot 3\,H_2O + 2\,H_2O$
Kurve OB: $CuSO_4 \cdot 3\,H_2O \rightleftarrows CuSO_4 \cdot H_2O + 2\,H_2O$
Kurve OC: $CuSO_4 \cdot H_2O \rightleftarrows CuSO_4 + H_2O$.

Wir wollen jetzt die Umwandlungen verfolgen, welche stattfinden, wenn der Druck des Wasserdampfes in Berührung mit wasserfreiem Kupfersulfat gesteigert wird, während die Temperatur konstant gehalten wird. Wenn wir vom Punkt D ausgehend zu dem System langsam Wasserdampf hinzufügen, so wird der Druck allmählich größer, ohne daß Hydrat entsteht, weil bei Drucken unterhalb der Kurve OC nur wasserfreies Salz existieren kann. Bei E entsteht jedoch das Hydrat $CuSO_4 \cdot H_2O$, und da jetzt drei Phasen vorhanden sind, nämlich $CuSO_4$; $CuSO_4 \cdot H_2O$ und Dampf, so wird das System univariant; da die Temperatur konstant ist, muß also auch der Druck konstant sein. Ein weiteres Hinzufügen von Dampf hat nur zur Folge, daß die Menge des festen Hydrats zunimmt und die Menge des wasserfreien Salzes abnimmt. Wenn das letztere vollständig verschwunden, d. h. in das Hydrat übergegangen ist, wird das System wieder bivariant und bewegt sich die Linie EF entlang. Der Druck nimmt daher allmählich zu, bis bei F das Hydrat $CuSO_4 \cdot 3\,H_2O$ entsteht und das System wieder

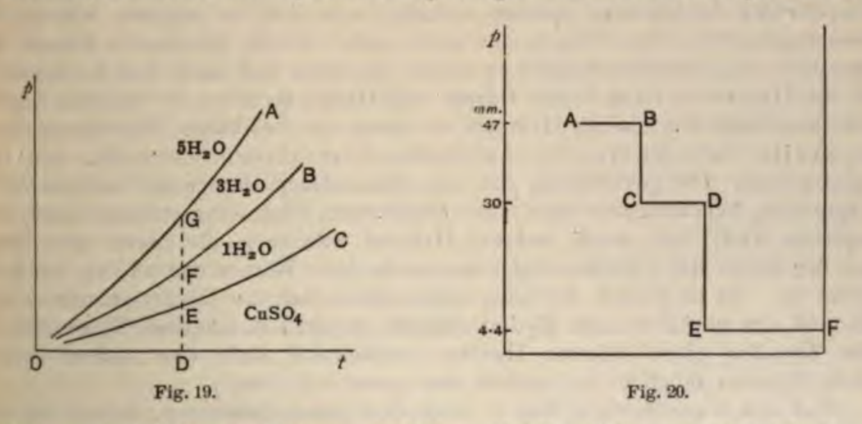


Fig. 19. Fig. 20.

univariant wird. Die drei Phasen sind dann $CuSO_4 \cdot H_2O$ — $CuSO_4 \cdot 3\,H_2O$ und Dampf. Der Druck wird daher konstant bleiben, bis das Hydrat $CuSO_4 \cdot H_2O$ verschwunden ist. Dann nimmt er wieder zu, bis G erreicht ist. Hier entsteht das Hydrat $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, und der Druck bleibt wieder konstant, bis das Hydrat $CuSO_4 \cdot 3\,H_2O$ vollständig verschwunden ist.

Umgekehrt, wenn $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ entwässert wird, so behält der Druck den dem Dissoziationsdruck des Systems $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ — $CuSO_4 \cdot 3\,H_2O$ — Dampf entsprechenden Wert bei, bis das Hydrat $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ vollständig verschwunden ist. Eine weitere Entfernung von Wasser würde bewirken, daß der Druck plötzlich auf den Druck des Systems $CuSO_4 \cdot 3\,H_2O$ — $CuSO_4 \cdot H_2O$ — Dampf fällt. Bei diesem Werte würde er wieder konstant bleiben, bis sich das Trihydrat vollständig in das Monohydrat verwandelt hat. Dann würde eine weitere plötzliche Verminderung des Druckes stattfinden. Dies Verhalten ist schematisch in Fig. 20 dargestellt. Die Werte des Druckes sind die der Temperatur 50^0 entsprechenden.

Verwitterung. — Figur 19 setzt uns in den Stand, die Bedingungen vorauszusagen, unter denen ein wasserhaltiges Salz an der Luft verwittern wird. Das Pentahydrat des Kupfersulfats z. B. entsteht, wie wir soeben gelernt haben, nicht eher, als bis der Druck des Wasserdampfes einen gewissen Wert erreicht hat, und umgekehrt, wenn der Dampfdruck unter den Dissoziationsdruck des Pentahydrats fällt, so erleidet dieses Salz eine Entwässerung. Das kristallisierte wasserhaltige Salz wird daher an der Luft verwittern, wenn der Partialdruck des Wasser-

dampfes in der Luft niedriger ist als der Dissoziationsdruck des Hydrats. Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Dissoziationsdruck des Kupfersulfats geringer als der Druck des Wasserdampfes in der Luft und daher verwittert das Kupfersulfat nicht. Beim Dekahydrat des Natriumsulfats dagegen ist der Dissoziationsdruck größer als der normale Dampfdruck der Feuchtigkeit in Zimmerluft, und das Salz verwittert infolgedessen.

Unbestimmtheit des Dampfdruckes eines Hydrats. — Bereits im Falle der Ammoniakverbindungen der Metallchloride wurde darauf hingewiesen (S. 52), wie wichtig es ist, das feste Dissoziationsprodukt zu kennen, um den Dissoziationsdruck bestimmen zu können. Ähnlich ist es bei den wasserhaltigen Salzen. Ein Salzhydrat in Berührung mit Dampf bildet nur ein bivariantes System und kann daher, wie aus Fig. 19 zu ersehen ist, bei verschiedenen Werten der Temperatur und des Dampfdruckes existieren. Wasserfreies Kupfersulfat kann in Berührung mit Wasserdampf bei allen Werten der Temperatur und des Druckes existieren, die unterhalb der Kurve *OC* liegen, und das Hydrat $CuSO_4 \cdot H_2O$ kann in Berührung mit Dampf bei allen Werten der Temperatur und des Druckes existieren, die in dem Feld *BOC* liegen. Ebenso kann jedes der beiden anderen Hydrate in Berührung mit Wasserdampf bei verschiedenen Werten der Temperatur und des Druckes existieren.

Wenn aber bei einer gegebenen Temperatur der Druck eines aus zwei Komponenten bestehenden Systems konstant sein soll, so müssen, wie uns die Phasenregel lehrt, drei Phasen anwesend sein. Streng genommen können wir daher nur vom Dampfdruck eines Systems sprechen, und da in dem vorliegenden Fall die Hydrate in einen festen Körper und Dampf zerfallen, so hat jede Angabe über den Dampfdruck eines Hydrates nur dann eine bestimmte Bedeutung, wenn die zweite feste Phase, die durch die Dissoziation entsteht, mit angegeben ist. Die gewöhnliche Art, vom Dampfdruck eines wasserhaltigen Salzes zu sprechen, bekommt nur dann einen bestimmten Sinn, wenn stillschweigend vorausgesetzt wird, daß, wenn mehrere Hydrate existieren, die zweite feste Phase oder der durch die Entwässerung entstehende feste Körper das nächst niedere Hydrat ist. Es ist jedoch durchaus nicht sicher, daß ein Hydrat immer so zerfällt, daß das nächst niedere Hydrat entsteht, sondern in manchen Fällen entsteht beim Zerfallen eines höheren Hydrats anscheinend nicht das niedere Hydrat, dessen Existenz möglich ist, sondern das wasserfreie Salz[1]).

Daß ein wasserhaltiges Salz je nach den festen Produkten, welche bei der Zersetzung entstehen, verschiedenen Dampfdruck ausüben kann, läßt sich nicht nur theoretisch beweisen, sondern ist auch experimentell nachgewiesen worden. So zerfällt $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ in Wasserdampf und eins von zwei niederen Hydraten, deren jedes vier Moleküle Kristallwasser enthält und die als $CaCl_2 \cdot 4\,H_2O\alpha$ und $CaCl_2 \cdot 4\,H_2O\beta$ bezeichnet werden. ROOZEBOOM[2]) hat gezeigt, daß der Dampfdruck verschieden ist, je nachdem das eine oder das andere dieser beiden Hydrate entsteht, wie aus den folgenden Zahlen zu ersehen ist:

Temperatur	Druck des Systems	
	$CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$; $CaCl_2 \cdot 4\,H_2O\,\alpha$; Dampf	$CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$; $CaCl_2 \cdot 4\,H_2O\,\beta$; Dampf
−15°	0,027 cm	0,022 cm
0°	0,092 „	0,076 „
+10°	0,192 „	0,162 „
20°	0,378 „	0,315 „
25°	0,508 „	0,432 „
29,2°	—	0,567 „
29,8°	0,680 „	—

[1]) OSTWALD, Lehrbuch II, **2**, 538.
[2]) Zeitschr. phys. Chem. **1889**, **4**, 43.

Weil man früher nicht erkannte, welche Bedeutung auch das feste Dissoiationsprodukt für die Bestimmung des Dissoziationsdruckes eines Hydrates hat, erlieren viele von den älteren Bestimmungen viel von ihrem Werte.

Verzögerte Umwandlung. — Ebenso wie in den Systemen aus einer Komponente eine neue Phase nicht notwendigerweise entsteht, auch wenn die Belingungen für ihre Existenz hergestellt werden, so tritt auch Dissoziation nicht otwendigerweise ein, wenn der Dampfdruck unter den Dissoziationsdruck eines ystems erniedrigt wird. Bekannt ist diese Erscheinung vom Glaubersalz, an elchem sie zuerst von FARADAY beobachtet wurde. Unverletzte Kristalle von $a_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ konnten an der Luft aufbewahrt werden, ohne daß sie eine eränderung erleiden, obgleich der Dampfdruck des Systems $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ – Na_2SO_4 — Dampf größer ist als der gewöhnliche Druck des Wasserdampfes in er Luft. Obgleich also die Möglichkeit der Bildung der neuen Phase Na_2SO_4 egeben war, entstand die Phase nicht und das System wurde daher metastabil der in Beziehung auf das wasserfreie Salz unbeständig. Wenn aber eine Spur er neuen Phase — wasserfreies Salz — mit dem Hydrat in Berührung gebracht urde, so trat die Umwandlung ein; das Hydrat verwitterte.

Die Möglichkeit der Überschreitung oder des Nichteintretens der Bildung der euen Phasen muß auch für den Fall angenommen werden, daß der Dampfdruck ber den dem System Hydrat-wasserfreies Salz (oder niederes Hydrat)-Dampf entrechenden Druck gesteigert wird. In diesem Fall wird die Bildung des höheren ydrates möglich, ohne notwendigerweise eintreten zu müssen. Bei wasserhaltigen alzen ist allerdings kein Beispiel dieser verzögerten Umwandlung bekannt, aber e ist bei den Verbindungen des Ammoniaks mit Metallchloriden beobachtet orden (S. 50). HORSTMANN[1]) hat z. B. gefunden, daß der Druck des Ammoniaks Berührung mit $2\,AgCl \cdot 3\,NH_3$ über den Dissoziationsdruck von $AgCl \cdot 3\,NH_3$ esteigert werden kann, ohne daß diese Verbindung entsteht. Wir sehen also, aß die höhere Verbindung nicht immer sofort entsteht, wenn ihre Existenz in Beihrung mit der niederen Verbindung möglich wird.

Grenzen für die Existenz der Hydrate. — In Figur 19 sind die Dampfruckkurven der verschiedenen Hydrate des Kupfersulfats so dargestellt, daß sie re relativen Lagen innerhalb des ganzen Temperaturintervalles beibehalten. ies ist aber nicht notwendigerweise der Fall. Es kann zuweilen bei einer geissen Temperatur die Dampfdruckkurve des niederen Hydrats von der des höheren ydrats geschnitten werden. Bei Temperaturen oberhalb des Durchschnittspunktes ürde das niedere Hydrat einen höheren Dampfdruck besitzen als das höhere ydrat und würde daher in Beziehung auf das letztere metastabil sein. Das ebiet für die stabile Existenz des letzteren Hydrats würde demnach am Durchhnittspunkt enden. Dies ist, wie es scheint, der Fall bei den beiden Hydraten on Natriumsulfat, auf die wir im folgenden zurückkommen werden[2]).

Konstanz des Dampfdruckes und die Bildung von Verbindungen. — ie wir im Falle des Salzhydrates gesehen haben, bewirkt fortgesetzte Hinzuigung der Dampfphase zu dem System bei konstantem Volumen und konstanter emperatur eine Zunahme des Druckes, bis bei einem bestimmten Wert des ruckes ein Hydrat entsteht. Dann wird der Druck konstant und bleibt es, bis ine der festen Phasen verschwunden ist. Umgekehrt, wenn die Dampfphase enternt wird, so bleibt der Druck konstant, solange noch etwas von der zerfallenden erbindung vorhanden ist, einerlei bis zu welchem Grade die Zersetzung voreschritten ist (S. 53). Dies Verhalten hat man benutzt, um zu ermitteln, ob estimmte chemische Verbindungen entstehen oder nicht. Falls Verbindungen wischen der festen Phase und der Dampfphase entstehen, so bleibt bei fortesetzter Hinzufügung oder Entfernung der Dampfphase der Dampfdruck eine

[1]) Ber. 1876, 9, 749.
[2]) Siehe z. B. VAN'T HOFF, Vorlesungen über theoret. u. physikal. Chemie I, 55.

Zeitlang konstant, nimmt dann plötzlich einen neuen Wert an und bleibt bei diesem wieder konstant. Vermittels dieser Methode hat RAMSAY[1]) gefunden, daß Eisenoxyd und Aluminiumoxyd keine bestimmten Hydrate bilden, daß dagegen Bleioxyd die beiden Hydrate $2\,PbO \cdot H_2O$ und $3\,PbO \cdot H_2O$ bildet.

Man hat die Methode auch zur Untersuchung des sogenannten Palladiumwasserstoffs[2]) benutzt und das Ergebnis dieser Untersuchung scheint dafür zu sprechen, daß keine Verbindung entsteht. Wir werden auf diesen Fall später zurückkommen (3. Kap.).

Messung des Dampfdruckes von Hydraten. — Zur Messung der geringen Drucke, die der Dampf von Salzhydraten ausübt, bedient man sich allgemein eines Differentialmanometers, des sogenannten Bremer-Frowein-schen Tensimeters[3]).

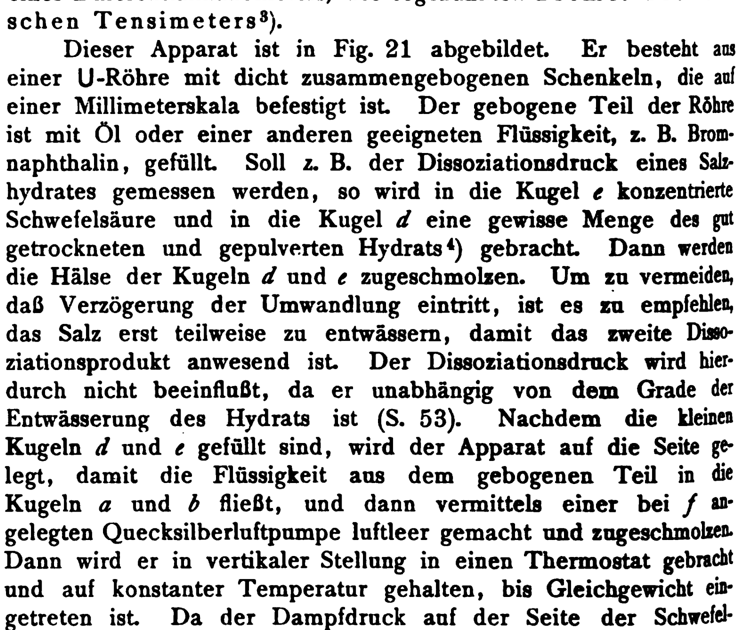


Fig. 21.

Dieser Apparat ist in Fig. 21 abgebildet. Er besteht aus einer U-Röhre mit dicht zusammengebogenen Schenkeln, die auf einer Millimeterskala befestigt ist. Der gebogene Teil der Röhre ist mit Öl oder einer anderen geeigneten Flüssigkeit, z. B. Bromnaphthalin, gefüllt. Soll z. B. der Dissoziationsdruck eines Salzhydrates gemessen werden, so wird in die Kugel *e* konzentrierte Schwefelsäure und in die Kugel *d* eine gewisse Menge des gut getrockneten und gepulverten Hydrats[4]) gebracht. Dann werden die Hälse der Kugeln *d* und *e* zugeschmolzen. Um zu vermeiden, daß Verzögerung der Umwandlung eintritt, ist es zu empfehlen, das Salz erst teilweise zu entwässern, damit das zweite Dissoziationsprodukt anwesend ist. Der Dissoziationsdruck wird hierdurch nicht beeinflußt, da er unabhängig von dem Grade der Entwässerung des Hydrats ist (S. 53). Nachdem die kleinen Kugeln *d* und *e* gefüllt sind, wird der Apparat auf die Seite gelegt, damit die Flüssigkeit aus dem gebogenen Teil in die Kugeln *a* und *b* fließt, und dann vermittels einer bei *f* angelegten Quecksilberluftpumpe luftleer gemacht und zugeschmolzen. Dann wird er in vertikaler Stellung in einen Thermostat gebracht und auf konstanter Temperatur gehalten, bis Gleichgewicht eingetreten ist. Da der Dampfdruck auf der Seite der Schwefelsäure gleich Null ist, gibt die Niveaudifferenz der Flüssigkeit in den Schenkeln der U-Röhre den Dissoziationsdruck des Hydrats an. Wenn das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bekannt ist, so läßt sich der am Instrument abgelesene Flüssigkeitsdruck leicht in Quecksilberdruck umrechnen.

---

[1]) Jour. Chem. Soc. 1877, **32**, 395.
[2]) HOITSEMA, Zeitschr. phys. Chem. 1895, **17**, 1.
[3]) Zeitschr. phys. Chem. 1887, I, 5; 1895, **17**, 52.
[4]) Es ist wesentlich, daß das Salz gepulvert wird, weil sonst die Entwässerung des Hydrats und der Eintritt des Gleichgewichtes sehr langsam erfolgt.

Sechstes Kapitel.

Lösungen.

Definition. — In allen Fällen, die wir im vorhergehenden behandelt haben, anden die verschiedenen Phasen — mit Ausnahme der Dampfphase — aus r einzigen Substanz von bestimmter Zusammensetzung oder sie waren be-mte chemische Individuen[1]). Diese Unveränderlichkeit der Zusammensetzung l aber keineswegs von der Phasenregel erfordert, im Gegenteil, wir werden en, daß es durchaus nicht ausgeschlossen ist, daß Phasen von veränderlicher ammensetzung am Gleichgewicht beteiligt sind. Solche Phasen von veränder-er Zusammensetzung werden als Lösungen bezeichnet. Eine Lösung ist er als ein homogenes Gemisch zu definieren, dessen Zusammen-zung innerhalb gewisser Grenzen eine kontinuierliche Änderung eiden kann, nämlich innerhalb der Grenzen seiner Existenz.

Die Bezeichnung Lösung bezieht sich dieser Definition entsprechend nicht ıchließlich auf einen besonderen Aggregatzustand, sondern erstreckt sich auf : und gasförmige Substanzen ebensogut wie auf flüssige[2]). Es gibt daher ungen von Gasen in Flüssigkeiten und von Gasen in festen Körpern, von ısigkeiten in Flüssigkeiten oder in festen Körpern, von festen Körpern in ısigkeiten und von festen Körpern in festen Körpern. Auch Lösungen von en in Gasen sind selbstverständlich möglich, da aber Gaslösungen immer nur e Phase bilden, so findet die Phasenregel, die sich mit heterogenen Gleich-ichten beschäftigt, auf sie keine Anwendung.

Es verdient auch hervorgehoben zu werden, daß die oben gegebene Defi-ın der Lösung keinen Unterschied zwischen Lösungsmittel und gelöster Sub-z macht. Ein übertriebener Gebrauch dieser Bezeichnungen und das Bestreben, zwei Komponenten immer die eine als Lösungsmittel und die andere als ste Substanz zu betrachten, können nur die wahren Beziehungen verdunkeln ihre Erklärung erschweren. In allen Fällen muß man bedenken, daß wir es dem Gleichgewicht zwischen zwei Komponenten (wir beschränken unsere nerksamkeit zunächst auf diese) zu tun haben, wobei die Lösung von wech-len Mengen dieser Komponenten gebildet wird. Der Übergang von dem , in welchem die eine Komponente in großem Überschuß vorhanden ist öhnlich das Lösungsmittel genannt), zu dem Fall, in welchem die andere ıponente vorherrscht, kann so allmählich stattfinden, daß es schwer oder öglich ist, zu sagen, bei welchem Punkt die eine Komponente aufhört ıngsmittel zu sein und zum gelösten Körper wird. Wenn wir uns auf diesen dpunkt stellen, so brauchen wir deshalb nicht auf den konventionellen Ge-ch der Bezeichnungen Lösungsmittel und gelöste Substanz zu verzichten,

---

[1]) Ein chemisches Individuum ist ein Stoff, der als Phase von konstanter Zusammensetzung ten bleibt, wenn wir seine Zustandsbedingungen (Temperatur, Druck, Zusammensetzung ınderen gegenwärtigen Phasen) stetig innerhalb eines gewissen Umfanges (des Existenzgebietes s Stoffes) verändern. WALD, Zeitschr. phys. Chem. 1897, 24, 648.

[2]) VAN'T HOFF, Zeitschr. phys. Chem. 1890, 5, 323; OSTWALD, Lehrbuch, I, 606.

namentlich wenn es sich nur um einen speziellen Fall des Gleichgewichtes des Systems handelt und wenn die Konzentration der beiden Komponenten der Lösung sehr verschieden ist.

Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten.

Die erste Klasse von Lösungen, der wir unsere Aufmerksamkeit zuwenden wollen, sollen die Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten oder die Gleichgewichte zwischen einer Flüssigkeit und einem Gas sein. Diese Gleichgewichte bilden einen Teil derjenigen Gleichgewichte, mit denen wir uns im 8. Kapitel eingehender beschäftigen werden. Weil aber die von den Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten gebildeten Zweiphasensysteme zu den am besten bekannten Systemen aus zwei Komponenten gehören, soll hier ein kurzer Abschnitt ihrer Behandlung gewidmet werden.

Wenn ein Gas in Wasser eingeleitet wird, so wird es in mehr oder weniger großer Menge absorbiert und es wird schließlich ein Punkt erreicht, bei dem die Flüssigkeit aufhört, Gas zu absorbieren. Es tritt ein Gleichgewichtszustand ein, und man sagt, die Flüssigkeit sei mit dem Gas gesättigt. Im Lichte der Phasenregel betrachtet, ist ein solches System bivariant (zwei Komponenten in zwei Phasen), und es müssen daher zwei von den variablen Faktoren, Druck, Temperatur und Konzentration der Komponenten gewählt werden, damit der Zustand des Systems bestimmt ist. Wenn die Konzentration und die Temperatur festgesetzt sind, so ist auch der Druck bestimmt, oder bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck muß auch die Konzentration des Gases in der Lösung einen bestimmten Wert haben. Wenn dagegen die Temperatur allein bestimmt ist, so können sich Konzentration und Druck ändern. Dies ist eine so bekannte Tatsache, daß wir nicht länger bei derselben zu verweilen brauchen.

In welcher Weise sich die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit mit dem Druck ändert, darüber gibt die Phasenregel keinen Aufschluß. Dagegen dient auch hier wieder der Satz von VAN'T HOFF und LE CHATELIER (S. 56) als Führer. Da die Absorption eines Gases in allen Fällen von einer Verminderung des Gesamtvolums begleitet ist, so muß dieser Prozeß bei Zunahme des Druckes stattfinden. Dies ist aber in quantitativer Weise in dem HENRYschen Gesetz ausgesprochen, nach welchem die Menge des absorbierten Gases dem Druck proportional ist. Für Gase, welche sehr stark löslich sind, muß dieses Gesetz jedoch modifiziert werden, aber die Richtung der Änderung der Konzentration mit dem Druck steht auch dann noch mit dem Satz von LE CHATELIER in Einklang.

Wenn andererseits der Druck bestimmt ist, so ändert sich die Konzentration mit der Temperatur, und da die Absorption von Gasen in allen Fällen von Wärmeentwickelung begleitet ist, so nimmt die Löslichkeit in Übereinstimmung mit dem Satz von VAN'T HOFF und LE CHATELIER mit steigender Temperatur ab.

Bei der Betrachtung der Änderungen des Druckes, welche die Änderungen der Konzentration und der Temperatur begleiten, muß, wenn das Lösungsmittel flüchtig ist, ein Unterschied zwischen dem Gesamtdruck und dem Partialdruck des gelösten Gases gemacht werden. In solchen Fällen gilt das HENRYsche Gesetz nicht für den gesamten Dampfdruck, sondern nur für den Partialdruck des gelösten Gases.

Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten.

Wasser und Quecksilber sind bekanntlich zwei Flüssigkeiten, die sich nicht miteinander vermischen, aber streng genommen löst sich ohne Zweifel das Quecksilber in einem gewissen Grade in Wasser, und Wasser löst sich ohne Zweifel, wenn auch in sehr geringer Menge, in Quecksilber. Die in Lösung gehende Menge ist so gering, daß sie für alle praktischen Zwecke unberücksichtigt bleiben

, wenn die Temperatur nicht erheblich über die gewöhnliche steigt[1]). Wasser Alkohol dagegen sind vollkommen mischbar und bilden eine einzige homogene ıng. Einerlei, ob man Wasser in zunehmender Menge zu reinem Alkohol oder en Alkohol in zunehmender Menge zu Wasser hinzufügt, bei keinem Grade Konzentration erhält man ein System, welches mehr als eine flüssige Phase ält. Bei gewöhnlicher Temperatur können also Wasser und Alkohol nur zwei sen bilden, Flüssigkeit und Dampf. Wenn dagegen Wasser zu Äther oder er zu Wasser hinzugefügt wird, so findet Lösung nicht in unbeschränktem ße statt, sondern es wird ein Punkt erreicht, bei dem ein weiteres Hinzufügen Wasser einerseits oder Äther anderseits die Bildung von zwei Flüssigkeits-chten bewirkt, von denen die eine überschüssiges Wasser, die andere über-üssigen Äther enthält. Es ist daher zu erwarten, daß alle Grade der Misch-keit, von fast vollkommener Unmischbarkeit bis zur vollkommenen Mischbarkeit r Mischbarkeit in allen Verhältnissen existieren. In Fällen vollkommener Un-chbarkeit üben die Komponenten keinen Einfluß aufeinander aus und das em bleibt daher unverändert. Mit solchen Fällen brauchen wir uns hier nicht befassen. Wir haben es nur mit Fällen der zweiten und der dritten Art zu d. h. mit den Fällen vollkommener oder teilweiser Mischbarkeit. Es ist kein entlicher Unterschied zwischen den beiden Klassen, da, wie wir sehen werden, einen in die anderen übergehen, wenn sich die Temperatur ändert. Die ale Einteilung in zwei Gruppen stützt sich auf die Mischbarkeitsverhältnisse gewöhnlichen Temperaturen.

Partielle oder begrenzte Mischbarkeit. — Eine reine Flüssigkeit in Be-ung mit ihrem Dampf bildet nach der Phasenregel ein univariantes System. n aber eine geringe Menge einer zweiten Substanz hinzugefügt wird, die in Flüssigkeit löslich ist, so entsteht ein bivariantes System, weil jetzt zwei ponenten und, wie vorher, nur zwei Phasen, die homogene Lösung und der pf, vorhanden sind. Bei konstanter Temperatur kann daher sowohl die Zu-mensetzung der Lösung, als auch der Dampfdruck eine Veränderung erleiden, r wenn die Zusammensetzung der Lösung unverändert bleibt, so kann sich Druck und die Temperatur ändern. Wenn die zweite (flüssige) Komponente unehmender Menge hinzugefügt wird, so wird die Flüssigkeit zunächst homogen ben und ihre Zusammensetzung und ihr Druck wird eine kontinuierliche erung erleiden. Wenn aber die Konzentration einen bestimmten Wert erreicht so findet eine weitere Lösung nicht statt, sondern es entstehen zwei flüssige sen. Da jetzt drei Phasen vorhanden sind, zwei Flüssigkeiten und ein Dampf, ist das System jetzt nur noch univariant. Bei einer gegebenen Temperatur sen daher die Konzentrationen der Komponenten in den beiden flüssigen sen und auch der Dampfdruck bestimmte Werte haben. Hinzufügung einer Komponenten kann daher die Konzentrationen und den Druck nicht ändern, dern kann nur eine Änderung in den relativen Mengen der Phasen bewirken.

Von den beiden flüssigen Phasen kann die eine als Lösung der Kompo-te I in der Komponente II, die andere als eine Lösung der Komponente II der Komponente I betrachtet werden. Wenn der Druck konstant gehalten wird, entspricht jeder Temperatur eine bestimmte Konzentration der Komponenten den beiden flüssigen Phasen, und wenn ein Überschuß der einen hinzugefügt l, so ändern sich nur die relativen Mengen der beiden Lösungen. Wenn sich Temperatur ändert, so ändert sich die Zusammensetzung der beiden Lösungen,

[1]) Daß sich Quecksilber in Wasser löst, kann z. B. aus der Analogie mit Quecksilber und nnaphthalin geschlossen werden. Bei gewöhnlicher Temperatur ist jede dieser beiden Flüssig-n in der anderen praktisch unlöslich, aber bei 280° löst sich das Quecksilber in merklicher ge. Denn wenn man eine Röhre, die Bromnaphthalin über Quecksilber enthält, erwärmt, so miert das letztere durch das flüssige Bromnaphthalin hindurch und verdichtet sich im oberen der Röhre.

und man erhält daher zwei Löslichkeitskurven, von denen die eine die Löslichkeit der Komponente I in der Komponente II, die andere die Löslichkeit der Komponente II in der Komponente I angibt. Da entweder Entwickelung oder Absorption von Wärme stattfindet, wenn sich eine Flüssigkeit in einer anderen löst, so kann die Löslichkeit mit steigender Temperatur entweder abnehmen oder zunehmen. Die beiden Lösungen, welche bei einer bestimmten Temperatur miteinander im Gleichgewicht sind, werden als konjugierte Lösungen bezeichnet.

Die Löslichkeitsverhältnisse von teilweise mischbaren Flüssigkeiten sind von Guthrie[1]) und namentlich von Alexejeff[2]) und von Rothmund[3]) studiert worden. Man hat eine große Anzahl verschiedener Kurven erhalten[4]). Wir wollen nur einige der verschiedenen Fälle studieren, die für die übrigen als typisch angesehen werden mögen.

Phenol und Wasser. — Wenn Phenol bei gewöhnlicher Temperatur zu Wasser hinzugefügt wird, so löst es sich und es entsteht eine homogene Flüssigkeit. Wenn aber die Konzentration des Phenols in der Lösung auf ungefähr 8 Prozent gestiegen ist, so löst sich kein Phenol mehr auf, und wenn noch mehr hinzugefügt wird, so entsteht eine zweite flüssige Phase, die aus einem Überschuß von Phenol mit einer geringen Menge Wasser besteht. Nach gewöhnlichem Sprachgebrauch kann sie als eine Lösung von Wasser in Phenol bezeichnet werden. Wenn nun die Temperatur gesteigert wird, so verschwindet diese zweite flüssige Phase, und es muß eine weitere Menge Phenol hinzugefügt werden, um eine Trennung der Flüssigkeit in zwei Schichten zu bewirken. Wenn man so die Menge des Phenols vergrößert und die Temperatur ermittelt, bei welcher die beiden Schichten verschwinden, so erhält man die sogenannte Löslichkeitskurve von Phenol in Wasser. Wenn man in dieser Weise die Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur ermittelt, so findet man, daß bei allen Temperaturen unter 68,4° zwei Schichten entstehen, wenn mehr als eine gewisse Menge Phenol hinzugefügt wird. Bei höheren Temperaturen kann die Bildung zweier Schichten nicht bewirkt werden, gleichviel welche Mengen Phenol zugesetzt werden. Bei Temperaturen über 68,4° sind Wasser und Phenol in allen Verhältnissen mischbar.

Wenn andererseits bei gewöhnlicher Temperatur Wasser zu Phenol hinzugefügt wird, so entsteht eine Flüssigkeit, die hauptsächlich aus Phenol besteht, und wenn die Menge des Wassers über einen gewissen Punkt gesteigert wird, so entstehen zwei Schichten. Wird die Temperatur erhöht, so verschwinden die beiden Schichten und man erhält wieder eine homogene Lösung. Die Erscheinungen sind den bereits beschriebenen vollkommen analog. Da nun im zweiten Fall die Konzentration des Phenols in der Lösung allmählich abnimmt, während sie im ersten Fall allmählich zunimmt, so muß schließlich ein Punkt erreicht werden, bei welchem die Zusammensetzung der beiden Lösungen dieselbe ist. Wenn man also die beiden Lösungen mischt, so entsteht eine einzige homogene Flüssigkeit. Ein Punkt, bei welchem zwei Phasen identisch werden, wird aber als kritischer Punkt bezeichnet. Nach dieser Definition kann die Temperatur, bei welcher die beiden im gegenseitigen Sättigungsgleichgewicht befindlichen Lösungen von Phenol und Wasser identisch werden, die kritische Lösungstemperatur genannt werden, und die Konzentration bei dieser Temperatur kann als kritische Konzentration bezeichnet werden.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß bei jeder Temperatur unterhalb der kritischen Lösungstemperatur zwei konjugierte Lösungen, die Wasser und Phenol

---

[1]) Phil. Mag. 1884, [5], **18**, 22, 495.

[2]) Wied. Ann. 1886, **28**, 305.

[3]) Zeitschr. phys. Chem. 1898, **26**, 433.

[4]) Vergleiche die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten ausführlicher in „Handbuch d. angew. physikal. Chemie“, Bd. IV; Kuenen, „Verdampfung und Verflüssigung“, sowie Bd. VIII Rothmund, „Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung“.

schiedener Konzentration enthalten, zusammen existieren können, von denen ne einen Überschuß von Wasser, die andere einen Überschuß von Phenol t. Die folgende Tabelle gibt die Zusammensetzung der beiden Schichten ıd in Fig. 22 [1]) sind die Werte graphisch dargestellt.

Phenol und Wasser.

C_1 ist der Prozentgehalt an Phenol in der ersten Schicht
C_2 ist der Prozentgehalt an Phenol in der zweiten Schicht.

Temperatur	C_1	C_2
20°	8,5	72,2
30°	8,7	69,9
40°	9,7	66,8
50°	12,0	62,7
55°	14,2	60,0
60°	17,5	56,2
65°	22,7	49,7
68,4°	36,1	36,1

Die kritische Lösungstemperatur für Phenol und Wasser ist 68,4°, die he Konzentration 36,1 Prozent Phenol. Bei allen Temperaturen über 68,4° n nur homogene Lösungen von Phenol Wasser erhalten werden. Wasser und l sind also bei diesen Temperaturen in Verhältnissen mischbar.

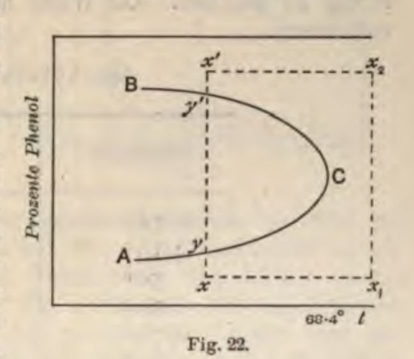


Fig. 22.

Bei der kritischen Lösungstemperatur ert das System nur in zwei Phasen, gkeit und Dampf. Es sollte daher zwei eitsgrade besitzen. Durch die Einschrän- daß die Zusammensetzung der beiden llich nahe am kritischen Punkt koexistie- n flüssigen Phasen dieselbe wird, ist aber einen Freiheitsgrad verfügt. Ein solches n von der kritischen Konzentration ist univariant, und bei einer gegebenen eratur hat der Druck einen bestimmten Wert. Umgekehrt, wenn der Druck mt ist (wenn sich z. B. dieses System unter dem Druck seines eigenen fes befindet), so ist auch die Temperatur bestimmt, d. h. die kritische gstemperatur hat einen bestimmten Wert, der nur von den Substanzen ab- Wenn die Dampfphase nicht berücksichtigt wird, so ändert sich die Tem- ır mit dem Druck. In diesem Falle ist jedoch wie in dem Falle anderer nsierter Systeme die Wirkung des Druckes gering.

Aus Fig. 22 ist leicht vorauszusagen, was eintreten wird, wenn man Wasser henol in bestimmten Mengen bei einer bestimmten Temperatur zusammen- . Angenommen, eine Lösung von Phenol in Wasser habe die durch den x angegebene Zusammensetzung. Wenn zu dieser Lösung bei konstanter eratur Phenol hinzugefügt wird, so löst es sich auf, und die Zusammensetzung ösung ändert sich allmählich, wie es die punktierte Linie xy angibt. Wenn die Konzentration den durch den Punkt y dargestellten Wert erreicht hat, stehen zwei Flüssigkeitsschichten, von denen die eine die durch y, die andere

[1]) Rothmund, a. a. O.

die durch y' dargestellte Zusammensetzung hat. Das System ist jetzt univariant, und wenn noch mehr Phenol hinzugefügt wird, so bleibt die Zusammensetzung der beiden flüssigen Phasen unverändert, aber die relativen Mengen derselben ändern sich. Die Phase von höherem Phenolgehalt nimmt zu und die von höherem Wassergehalt nimmt ab und verschwindet schließlich. Dann ist nur noch die Lösung y' vorhanden. Eine weitere Hinzufügung von Phenol führt dann zum Punkt x', da jetzt nur eine flüssige Phase vorhanden ist.

Da die kritische Lösungstemperatur die höchste Temperatur ist, bei welcher zwei aus Phenol und Wasser bestehende flüssige Phasen zusammen neben ihrem Dampfe existieren können, so können diese beiden Substanzen bei Temperaturen über 68,4° in jedem beliebigen Verhältnis zusammengebracht werden, ohne daß zwei Schichten entstehen. Es ist infolgedessen möglich, von einem durch den Punkt x zu einem durch x' dargestellten System überzugehen, ohne daß während des Überganges zwei flüssige Phasen erscheinen. Indem man von x ausgeht, kann man nämlich zunächst die Temperatur über die kritische Lösungstemperatur bis zum Punkte x_1 steigern; dann wird Phenol zugesetzt, bis die Konzentration den Punkt x_2 erreicht. Läßt man dann erkalten, so geht das System in den durch x' repräsentierten Zustand über.

Methyläthylketon und Wasser. — In dem soeben beschriebenen Fall nahm die Löslichkeit jeder der beiden Komponenten in der anderen mit der Temperatur kontinuierlich zu. Es gibt aber auch Fälle, in denen ein Maximum oder Minimum der Löslichkeit existiert, z. B. Methyläthylketon und Wasser. Die Kurve, welche die Gleichgewichte zwischen diesen beiden Substanzen darstellt, ist in Fig. 23 gegeben. Die Werte der Konzentration sind in der folgenden Tabelle enthalten[1]).

Methyläthylketon und Wasser.

Temperatur	C_1 Prozente	C_2 Prozente
−10°	34,5	89,7
+10°	26,1	90,0
30°	21,9	89,9
50°	17,5	89,0
70°	16,2	85,7
90°	16,1	84,8
110°	17,7	80,0
130°	21,8	71,9
140°	26,0	64,0
151,8°	44,2	44,2

Diese Zahlen, sowie Fig. 23 lassen deutlich ein Minimum in der Löslichkeit des Ketons in Wasser erkennen, ebenso ein Minimum (bei ungefähr 10°) in der Löslichkeit von Wasser in Methyläthylketon. Auch in anderen Fällen hat man Minima der Löslichkeit gefunden.

Triäthylamin und Wasser. — In den meisten Fällen nimmt die Löslichkeit einer Flüssigkeit in einer anderen mit steigender Temperatur zu. Dies ist jedoch nicht immer so. So mischen sich z. B. Triäthylamin und Wasser bei Temperaturen unter 18° in allen Verhältnissen miteinander. Wenn aber die Temperatur erhöht wird, so wird die homogene Lösung trübe und teilt sich in zwei Schichten. In diesem Falle liegt also die kritische Lösungstemperatur nicht

1) ROTHMUND, a. a. O.

:htung der höheren, sondern in der Richtung der niederen Temperatur[1]). ıalten wird durch die Zahlen der folgenden Tabelle, sowie durch die : Darstellung in Fig. 24 deutlich zum Ausdruck gebracht.

Triäthylamin und Wasser.

Temperatur	C_1 Prozente	C_2 Prozente
70°	1,6	—
50°	2,9	—
30°	5,6	96
25°	7,3	95,5
20°	15,5	73
±18,5°	±30	±30

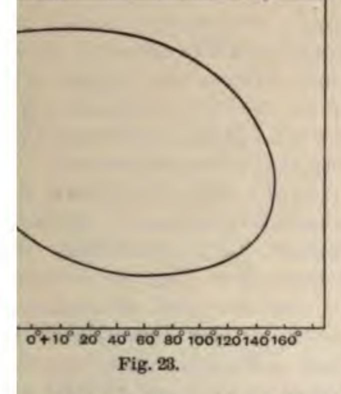


Fig. 23.

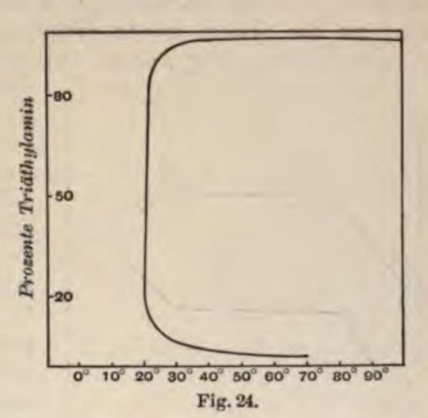


Fig. 24.

:emeine Form der Konzentrations-Temperaturkurve. — Wie aus ergehenden Figuren zu ersehen ist, hat die Löslichkeitskurve im all- eine etwas parabolische Form. Bei Triäthylamin und Wasser ist das :ne Ende der Kurve fast geradlinig. Da es für alle Flüssigkeiten eine :ur (die kritische Temperatur) gibt, bei welcher der flüssige und der e Zustand identisch werden, und da alle Gase in jedem Verhältnis sind, so folgt, daß es eine Temperatur geben muß, bei welcher die ten vollkommen mischbar werden. In dem soeben betrachteten Fall :hylamin und Wasser muß es daher eine obere kritische Lösungstempe- ɔen, so daß die vollständigen Löslichkeitsverhältnisse durch eine ge- : ellipsenförmige Kurve dargestellt werden würden, wie sie z. B. an nd Wasser gefunden worden ist[2]). Möglicherweise ist dies die allgemeine Kurve für alle Paare von Flüssigkeiten, aber es liegt zu wenig Material es beweisen zu können.

Rücksicht auf das geschlossene Ende der Kurve kann man sagen, daß ıuierlich ist. Die kritische Lösungstemperatur ist nicht der Durchschnitts- eier Kurven, denn eine solche Unterbrechung der Kontinuität der Kurve ur eintreten, wenn in einer der Phasen eine Diskontinuität existierte. he Diskontinuität existiert aber nicht. Die Kurve darf daher nicht als ichkeitskurven betrachtet werden, die sich in einem Punkt schneiden.

ɔsungen von Diäthylamin und Wasser zeigen ein ähnliches Verhalten. R. T. LATTEY, :. 1905, (6), **10**, 397.
S. HUDSON, Zeitschr. phys. Chem. **1904**, **47**, 113.

Sie ist vielmehr eine Gleichgewichtskurve für zwei Komponenten, und solange die Phasen eine kontinuierliche Änderung erleiden, muß die Kurve, welche das Gleichgewicht zwischen ihnen darstellt, ebenfalls kontinuierlich sein. Wie bereits hervorgehoben wurde, ist die Unterscheidung zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz eine rein konventionelle (S. 57).

Druck-Konzentrationsdiagramm. — Bei der Betrachtung des Druck-Konzentrationsdiagramms eines Systems aus zwei flüssigen Komponenten muß ein Unterschied zwischen dem Gesamtdruck des Systems und den Partialdrucken der Komponenten gemacht werden. Was den Gesamtdruck betrifft, so sind zwei Fälle zu unterscheiden[1]).

Solange nur eine flüssige Phase vorhanden ist, ist das System bivariant. Der Druck kann sich also mit der Konzentration und der Temperatur ändern. Wenn die Temperatur konstant gehalten wird, so ändert sich der Druck nur mit der Konzentration, und diese Änderung kann daher durch eine Kurve dargestellt werden. Wenn aber zwei flüssige Phasen entstehen, so wird das System univariant, und wenn eine der Variablen, z. B. die Temperatur, willkürlich festgesetzt wird, so besitzt das System keinen Freiheitsgrad mehr. Wenn daher zwei flüssige Phasen gleichzeitig neben ihrem Dampfe vorhanden sind, so haben die Konzentrationen und der Druck bestimmte Werte, die erhalten bleiben, solange die beiden flüssigen Phasen anwesend sind. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Temperatur konstant ist.

p

A B

Konzentration

Fig. 25.

In Fig. 25 sind die beiden Arten von Druck-Konzentrationskurven, welche man bis jetzt erhalten hat, schematisch dargestellt. In dem einen Fall liegt der Druck des invarianten Systems (bei konstanter Temperatur) höher als der Dampfdruck jeder der beiden reinen Komponenten, was sehr häufig bei teilweise mischbaren Flüssigkeiten, z. B. Äther und Wasser, der Fall ist[2]). Wenn daher Wasser zu Äther oder Äther zu Wasser hinzugefügt wird, so findet eine Erhöhung des Gesamtdampfdruckes des Systems statt. Im zweiten Fall liegt der Dampfdruck des Systems mit zwei flüssigen Phasen zwischen denen der einzelnen Komponenten. Ein Beispiel für diesen Fall bildet Schwefeldioxyd und Wasser[3]). Wenn Schwefeldioxyd zu Wasser hinzugefügt wird, so findet eine Erhöhung des Gesamtddampfdruckes statt, wenn dagegen Wasser zu flüssigem Schwefeldioxyd hinzugefügt wird, so wird der Gesamtdampfdruck erniedrigt.

Der Fall, daß der Dampfdruck des Systems mit zwei flüssigen Phasen kleiner als der der beiden Komponenten ist, ist nicht möglich.

Hinsichtlich des Partialdruckes der Komponenten ist das Verhalten gleichförmiger. Der Partialdruck einer Komponente wird in allen Fällen durch Hinzufügung der anderen Komponente erniedrigt und die Erniedrigung ist anfänglich der hinzugefügten Menge meist annähernd proportional. Wenn zwei flüssige Phasen vorhanden sind, so ist der Partialdruck der Komponenten und auch der Gesamtdruck konstant, und er ist derselbe für beide Phasen. Wenn z. B. die beiden Flüssigkeiten gesättigte Lösungen von Wasser in Äther und von Äther in Wasser sind, so ist der Partialdruck des Äthers im Dampf in Berührung mit der

[1]) Konowalow, Wied. Ann. 1881, **14**, 219; Ostwald, Lehrbuch II, **2**, 687; Bancroft, Phase Rule, S. 96.

[2]) Konowalow, a. a. O.

[3]) Roozeboom, Zeitschr. phys. Chem. 1891, **8**, 526; Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1884, **3**, 38.

nen ätherärmeren Lösung derselbe wie im Dampf über der anderen ätherichen Lösung[1]).

Vollkommene Mischbarkeit. — Wenn die Erscheinungen der vollkommenen lischbarkeit hier in einem besonderen Abschnitt behandelt werden, darf man icht denken, daß ein wesentlicher Unterschied zwischen denjenigen Fällen cistiert, in denen die Flüssigkeiten beschränkte Mischbarkeit zeigen, und dennigen, in denen nur eine homogene Lösung entsteht. Die Löslichkeitsverhältisse ändern sich, wie bereits hervorgehoben wurde, mit der Temperatur, und lüssigkeiten, die sich bei einer gewissen Temperatur gegenseitig nur in behränktem Grade lösen, besitzen bei einer anderen Temperatur die Eigenschaft er vollkommenen Mischbarkeit. Umgekehrt ist zu erwarten, daß Flüssigkeiten, ie bei einer gewissen, z. B. der gewöhnlichen Temperatur, in allen Verhältnissen iiteinander mischbar sind, bei einer anderen Temperatur nur partiell mischbar ind. So fand GUTHRIE, daß Äthylalkohol und Schwefelkohlenstoff, die bei geöhnlicher Temperatur in allen Verhältnissen mischbar sind, bei Temperaturen nter — 14,4°[2]) nur noch beschränkte Mischbarkeit besitzen. Es ist jedoch weifelhaft, ob sich die kritische Lösungstemperatur in allen Fällen experimentell rmitteln läßt.

Druck-Konzentrationsdiagramm. — Da in den Fällen vollkommener Mischarkeit zweier flüssiger Komponenten niemals mehr als zwei Phasen vorhanden ind, so muß das System immer bivariant sein, und zwei der Variablen, Druck, emperatur oder Konzentration der Komponenten, müssen willkürlich gewählt rerden, wenn das System bestimmt sein soll. Aus diesem Grunde bietet die hasenregel bei dem Studium solcher Gleichgewichte nur wenig Führung, und rir wollen daher auf das Verhalten dieser homogenen Gemische nicht näher ingehen[3]). Alles, was uns die Phasenregel über diese Lösungen sagen kann, st, daß sich bei konstanter Temperatur der Dampfdruck der Lösung mit der usammensetzung der flüssigen Phase ändert; und wenn die Zusammensetzung er flüssigen Phase unverändert bleibt, so muß auch der Druck bei konstanter emperatur unverändert bleiben. Diese Konstanz der Zusammensetzung zeigen icht nur reine Flüssigkeiten, sondern auch flüssige Lösungen in allen Fällen, in enen der Dampfdruck der Lösung bei steigender Konzentration einer Komponente in der Lösung ein Maximum oder Minimum erreicht. Dies ist z. B. bei emischen mit konstantem Siedepunkt der Fall.

---

[1]) KONOWALOW, a. a. O.; vgl. BANCROFT, Phase Rule, S. 100.

[2]) Phil. Mag. 1884, [5], 18, 503.

[3]) Vergleiche hierüber vielmehr die zitierten Bände von KUENEN und von ROTHMUND im andbuch der angewandten physikalischen Chemie". Vergleiche auch YOUNG, Fractional tillation, (Macmillan 1903), wo der Gegenstand eingehend behandelt ist.

Siebentes Kapitel.

Lösungen von festen Körpern in Flüssigkeiten, mit nur einer flüchtigen Komponente.

Allgemeines. — Wenn ein fester Körper in Berührung mit einer Flüssigkeit gebracht wird, in der er löslich ist, so geht eine gewisse Menge desselben in Lösung, und der Prozeß schreitet fort, bis ein bestimmter Wert erreicht ist, der von der Menge des anwesenden festen Körpers unabhängig ist. Es tritt ein Gleichgewichtszustand zwischen dem festen Körper und der Lösung ein; die Lösung wird gesättigt. Da die Anzahl der Komponenten zwei und die Anzahl der Phasen drei ist, nämlich fest, flüssige Lösung, Dampf, so ist das System univariant. Wenn daher einer der Faktoren, Druck, Temperatur oder Konzentration der Komponenten (in der Lösung)[1]) willkürlich festgesetzt ist, so wird das System vollkommen bestimmt. So haben bei einer bestimmten Temperatur der Dampfdruck des Systems und die Konzentration der Komponenten einen bestimmten Wert. Wenn die Temperatur geändert wird, so erleidet der Dampfdruck und im allgemeinen auch die Konzentration eine Änderung. Ebenso müssen, wenn sich der Druck ändert, während das System isoliert ist, so daß kein Wärmeaustausch zwischen ihm und der Umgebung stattfinden kann, die Konzentration und die Temperatur eine Änderung erleiden, bis sie die dem Druck entsprechenden Werte annehmen.

Daß die Temperatur auf die Menge der in Lösung gehenden Substanz einen Einfluß, ja zuweilen einen sehr bedeutenden Einfluß ausübt, ist hinreichend bekannt. Aber auch der Druck übt einen merklichen, wenn auch weniger auffallenden Einfluß aus. Wenn bei einer bestimmten Temperatur das Volum der Dampfphase vermindert wird, so verdichtet sich Dampf zu Flüssigkeit, damit der Druck konstant bleibt, und es geht von dem festen Körper so viel in Lösung, daß die Konzentration unverändert bleibt, denn solange die drei Phasen anwesend sind, kann sich der Zustand des Systems nicht ändern. Wenn aber eine der Phasen, z. B. die Dampfphase, verschwindet, so wird das System bivariant. Bei einer bestimmten Temperatur gibt es daher mehrere Werte der Konzentration und des Druckes.

Die Richtung, in welcher mit der Änderung des Druckes Änderung der Konzentration erfolgt, läßt sich mit Hilfe des Satzes von LE CHATELIER (S. 36) voraussagen, wenn bekannt ist, ob die Lösung von Vergrößerung oder Verkleinerung des Gesamtvolums begleitet ist. Wenn sich ein fester Körper mit Volumverminderung löst, so muß Vergrößerung des Druckes die Löslichkeit erhöhen. Im entgegengesetzten Fall wird die Löslichkeit durch Vergrößerung des Druckes vermindert.

Dieser Schluß ist auch durch Versuche bestätigt worden, wie aus den folgenden Zahlen hervorgeht[2]).

[1]) Da dies die einzige anwesende Phase von veränderlicher Zusammensetzung ist.

[2]) E. VON STACKELBERG, Zeitschr. phys. Chem. 1896, **20**, 337. Wenn die Volumänderung, von der die Lösung begleitet ist, und die Wärmewirkung bekannt ist, so läßt sich die quantitative Änderung der Löslichkeit mit dem Druck berechnen (BRAUN, Zeitschr. phys. Chem. 1887, **1**, 259).

Salz	Volumzunahme beim Lösen von 1 g Salz in der gesättigten Lösung	Löslichkeit bei 18°; Gramm Salz in 1 g der Lösung	
		Druck = 1 Atm.	Druck = 500 Atm.
Natriumchlorid . .	−0,07	0,264	0,270
Ammoniumchlorid .	+0,10	0,272	0,258
Alaun	−0,067	0,115	0,142 (p = 400 Atm.)

Wie man sieht, bewirkt eine bedeutende Zunahme des Druckes eine eben bemerkbare Änderung der Löslichkeit, was, wie bei der Änderung des Schmelzpunktes mit dem Druck, seinen Grund in der geringen Volumänderung hat, die die Lösung bei zunehmendem Druck erleidet. Für die meisten praktischen Zwecke kann daher die unter dem Atmosphärendruck bestimmte Löslichkeit als die wahre Löslichkeit, d. h. als diejenige Löslichkeit angesehen werden, die man beobachten würde, wenn sich das System unter dem Druck seines eigenen Dampfes befindet.

Die gesättigte Lösung. — Aus dem Gesagten geht hervor, daß sich der Sättigungszustand einer Lösung nur mit Rücksicht auf eine feste Phase bestimmen läßt. Wenn kein fester Körper anwesend ist, so ist das System unbestimmt, weil es dann nur aus zwei Phasen besteht und also bivariant ist. Unter solchen Umständen können bei einer bestimmten Temperatur nicht nur Lösungen verschiedener Konzentration existieren, die alle von einer der Komponenten weniger enthalten, als dann, wenn diese Komponente in fester Form anwesend ist, sondern es können auch Lösungen existieren, welche mehr von dieser Komponente enthalten, als dem Gleichgewicht entspricht, wenn die feste Phase anwesend ist. Im ersteren Falle sind die Lösungen in bezug auf eine bestimmte feste Phase ungesättigt, im letzteren Falle sind sie übersättigt; an und für sich ohne Gegenwart der festen Phase sind die Lösungen beständig und weder ungesättigt noch übersättigt. Wenn ferner die feste Substanz in verschiedenen allotropen Modifikationen existieren kann, so muß die besondere Modifikation der festen Substanz, die mit der Lösung im Gleichgewicht ist, bekannt sein, wenn die Angabe der Löslichkeit bestimmt sein soll, denn jede Modifikation hat ihre eigene Löslichkeit und zwar hat, wie wir sogleich sehen werden, die weniger beständige Form die größere Löslichkeit (vgl. S. 29). Bei allen Löslichkeitsbestimmungen muß daher nicht nur die Konzentration der Komponenten in der Lösung bestimmt werden, sondern auch die Art der anwesenden festen Phase muß sorgfältig charakterisiert werden.

In diesem Zusammenhang mag noch ein anderer Punkt hervorgehoben werden. Zur Erzeugung des Gleichgewichtes zwischen einem festen Körper und einer Flüssigkeit ist Zeit erforderlich, und diese Zeit ändert sich nicht nur mit dem Zustand der Verteilung des festen Körpers und der Wirksamkeit des Umrührens, sondern hängt auch von der Natur der Substanz ab[1]). Es muß daher große Sorgfalt darauf verwendet werden, daß die betreffenden Substanzen hinreichend lange Zeit aufeinander einwirken, namentlich dann, wenn die feste Phase Änderungen erleiden kann. Viele ältere Bestimmungen leiden an dem Mangel, daß diese Vorsichtsmaßregeln vernachlässigt worden sind.

Form der Löslichkeitskurve. — Die Löslichkeitskurve, d. h. die Kurve, welche die Änderung der Konzentration der Komponenten in der Lösung mit der Temperatur darstellt, unterscheidet sich sehr wesentlich von der Dampfdruckkurve (S. 89) dadurch, daß sie keine allgemeine Form besitzt, sondern daß sie in der verschiedensten Weise variiert. Sie kann nicht nur fast gerade sein und horizontal laufen oder unter verschiedenen Winkeln aufwärts geneigt und gekrümmt sein, sondern sie kann auch abwärts geneigt sein, was einer Abnahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur entspricht; sie kann Maxima und Minima der Löslichkeit zeigen oder sie

[1]) VAN'T HOFF, Arch. néerland. 1901, [2], 6, 471.

kann, wie bei manchen wasserhaltigen Salzen, durch einen **Maximalpunkt** der Temperatur gehen. Im letzteren Falle kann das Salz bei derselben Temperatur zwei Werte der Löslichkeit besitzen. Wir werden diese Fälle im nächsten Kapitel betrachten.

Die große Mannigfaltigkeit der Formen der Löslichkeitskurven ist aus Fig. 26 zu ersehen, in welcher einige dieser Kurven (ohne Maßstab) wiedergegeben sind[1].

So mannigfaltig auch die Form der Löslichkeitskurve ist, läßt sich doch die Richtung derselben mit Hilfe des Satzes von VAN'T HOFF und LE CHATELIER voraussagen. Nach diesem Satze (S. 35) muß nämlich die Löslichkeit mit der Temperatur zunehmen, wenn der Lösungsvorgang von Wärmeabsorption begleitet ist, dagegen muß die Löslichkeit mit der Temperatur abnehmen, wenn die Lösung unter Wärmeentwickelung vor sich geht. Wenn bei dem Lösungsvorgang weder Absorption noch Entwickelung von Wärme stattfindet, so ist eine Temperaturveränderung ohne Einfluß auf die Löslichkeit; und wenn die Lösungswärme das Zeichen ändert, so muß sich auch die Richtung der Löslichkeitskurve ändern, d. h. sie muß ein Maximum oder ein Minimum zeigen. Dies ist in allen Fällen durch den Versuch bestätigt worden[2].

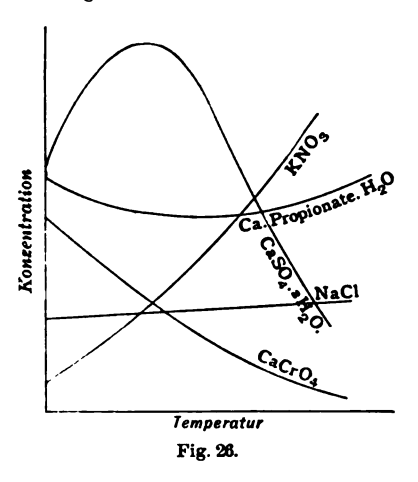


Fig. 26.

Bei Anwendung des Satzes von VAN'T HOFF und LE CHATELIER auf den Verlauf der Löslichkeitskurve ist zu bemerken, daß hier unter Lösungswärme nicht die Wärmewirkung zu verstehen ist, die stattfindet, wenn man das Salz in einer großen Menge des reinen Lösungsmittels auflöst (was die gewöhnliche Bedeutung des Wortes ist), sondern die Wärme, welche absorbiert oder entwickelt wird, wenn das Salz in der fast gesättigten Lösung gelöst wird (die sogenannte letzte Lösungswärme). Die Wärmewirkung hat in beiden Fällen oft nicht nur verschiedene Werte, sondern sie kann sogar verschiedene Vorzeichen haben. Ein auffallendes Beispiel bildet das Cuprichlorid, wie die folgenden Zahlen zeigen[3]):

Anzahl der Gramm-Moleküle von $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, die in 198 Gramm-Molekülen Wasser gelöst sind	Wärmeentwicklung
1	+ 37 K
2,02	+ 66 „
4,15	+105 „
7,07	+117 „
9,95	+117 „
11	+ 91 „
18,8	− 10 „
19,6	− 31 „
24,75	−198 „

[1]) TILDEN u. SHENSTONE, Phil. Trans. 1884, **175**, 23; HULETT u. ALLEN, Jour. Amer. Chem. Soc. 1902, **24**, 667; ANDREÄ, Jour. prakt. Chem. **137**, 474; LUMSDEN, Jour. Chem. Soc. 1902, **81**, 350; MYLIUS u. V. WROCHEM, Ber. 1900, **33**, 3689. Vergleiche auch MEYERHOFFERS schöne kritische Sammlung der vorhandenen Löslichkeitskurven in den „Physikal. chem. Tabellen" von LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFFER. 3. Aufl. Berlin 1905.

[2]) E. VON STACKELBERG, Zeitschr. phys. Chem. 1896, **20**, 159; 1898, **26**, 533; Lumsden, Jour. Chem. Soc. 1902, **81**. 350; HOLSBOER, Zeitschr. phys. Chem. 1902, **39**, 691.

[3]) REICHER u. VAN DEVENTER, Zeitschr. phys. Chem. 1890, **5**, 559; VAN DEVENTER u. VAN DE STADT, ebenda 1892, **9**, 43; vgl. OSTWALD, Lehrbuch, II, **2**, 803, sowie „Handbuch der angewandten physikal. Chemie" Bd. VIII, ROTHMUND S. 47.

In dieser Tabelle bedeuten die positiven Zahlen Wärmeentwickelung, die gativen Wärmeabsorption. Die Werte für die Wärmewirkung sind in OSTWALD-hen Kalorien ausgedrückt. Nach der Wärmeentwicklung beim Lösen von Cupri-lorid in einer großen Menge Wasser müßte man erwarten, daß die Löslichkeit s Salzes mit steigender Temperatur abnimmt. Tatsächlich nimmt sie aber zu. ies steht jedoch in Einklang mit der Tatsache, daß die letzte Lösungswärme gativ ist, d. h. daß die Auflösung des Salzes in einer fast gesättigten Lösung n Wärmeabsorption begleitet ist. Dies ist zu erwarten, weil die Lösungswärme it zunehmender Konzentration das Zeichen ändert, und ist auch durch den Ver-ch bestätigt worden.

Es verdient hervorgehoben zu werden, daß sämtliche Löslichkeitskurven trotz r Mannigfaltigkeit ihrer Formen kontinuierlich sind, solange die feste Phase ler die feste Substanz, welche mit der Lösung in Berührung ist, unverändert eibt. Wenn in der Richtung der Kurve ein „Knick" oder sonst eine diskonti-ierliche Änderung eintritt, so ist dies ein Zeichen, daß die feste Phase eine nderung erlitten hat. Umgekehrt, wenn bekannt ist, daß in der festen Phase ne Änderung stattfindet, so kann ein Knick in der Löslichkeitskurve voraus-sagt werden. Beispiele hiervon werden wir sofort kennen lernen[1]).

A) Wasserfreies Salz und Wasser.

Die Löslichkeitskurve. — Beim Studium der Gleichgewichte in denjenigen ystemen aus zwei Komponenten, in denen die flüssige Phase eine Lösung oder ne Phase von veränderlicher Zusammensetzung ist, wollen wir uns in diesem apitel auf die Diskussion derjenigen Fälle beschränken, in denen keine festen erbindungen entstehen, sondern in denen die Komponenten im reinen Zu-and auskristallisieren. Da einige der am besten bekannten Beispiele solcher ysteme von Lösungen wasserfreier Salze in Wasser gebildet werden, wollen wir nächst einige Resultate, die man in diesem Falle erhalten hat, kurz betrachten.

In den meisten Fällen sind die Löslichkeitskurven nur bei Temperaturen wischen 0° und 100° studiert worden, während als feste Phase das wasserfreie alz mit der Lösung in Berührung war. Für die Darstellung dieser Gleichgewichte ient das Konzentration-Temperaturdiagramm. Die Konzentration wird durch ie Anzahl der Gramme des in 100 g Wasser gelösten Salzes ausgedrückt, oder urch die Anzahl der Gramm-Moleküle des Salzes, die in 100 Gramm-Molekülen Vasser gelöst sind. Die Kurven zeigen die bereits erwähnte Mannigfaltigkeit der ormen. Solange das feste Salz unverändert bleibt, ist die Kurve kontinuierlich, enn aber das feste Salz eine Veränderung erleidet, so zeigt die Kurve einen Knick.

Nun können gewisse Substanzen, wie wir bereits im 3. Kapitel gesehen haben, n verschiedenen Kristallformen existieren, und diese Formen hängen so mit-inander zusammen, daß die relative Stabilität eines jeden Paares polymorpher ormen bei einer bestimmten Temperatur wechselt. Da jede kristallinische Varietät iner Substanz ihre eigene Löslichkeit haben muß, so muß die Löslichkeitskurve ei der Umwandlungstemperatur der beiden enantiotropen Formen einen Knick eigen. Bei diesem Punkt müssen sich die beiden Löslichkeitskurven schneiden, enn da hier die beiden Formen nebeneinander im Gleichgewicht mit ihrem)ampf sind, müssen sie auch mit ihren Lösungen im Gleichgewicht sein. Kalium-

[1]) Die Formel von RAMSAY und YOUNG (S. 41) kann (mit gewissen Einschränkungen) auf ie Interpolation und Extrapolation der Löslichkeitskurve einer Substanz angewandt werden, enn zwei (oder drei) Punkte der Kurve bekannt sind. In diesem Falle beziehen sich T, T_1, w. auf die Temperaturen, bei denen die beiden Substanzen — diejenige, von welcher die öslichkeitskurve bekannt ist, und diejenige, deren Löslichkeitskurve berechnet werden soll — leiche Löslichkeit besitzen, nicht, wie in dem früheren Fall, gleichen Dampfdruck (FINDLAY, roc. Roy. Soc. **1902**, **69**, 471; Zeitschr. phys. Chem. **1903**, **42**, 110).

nitrat, Ammoniumnitrat, Silbernitrat, Thalliumnitrat, Thalliumpikrat können, wie aus der Tabelle auf S. 39 zu ersehen ist, in zwei oder mehr verschiedenen enantiotropen Kristallformen existieren, und das Bereich der Stabilität dieser Formen ist durch eine bestimmte Temperatur, die Umwandlungstemperatur, begrenzt. Da der Umwandlungspunkt durch ein Lösungsmittel nicht beeinflußt wird (vorausgesetzt, daß das letztere nicht von der festen Phase absorbiert wird), so ist zu erwarten, daß die Kurve für die Löslichkeit dieser Substanzen in Wasser bei der Umwandlungstemperatur eine Richtungsänderung aufweist. Eine solche ist z. B. für Ammoniumnitrat[1]) und Thalliumpikrat[2]) tatsächlich nachgewiesen worden. Die folgende Tabelle enthält die von MÜLLER und KAUFMANN erhaltenen Werte für die Löslichkeit von Ammoniumnitrat: Die Zahlen bedeuten die Anzahl der Grammmoleküle NH_4NO_3, welche in 100 Gramm-Molekülen Wasser gelöst sind.

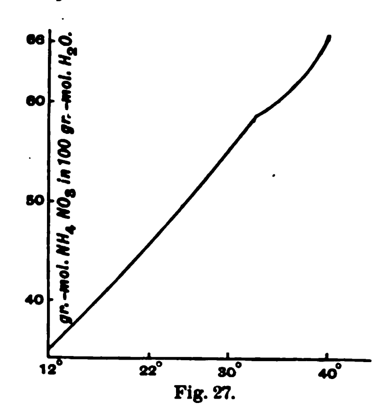


Fig. 27.

In Fig. 27 sind diese Resultate graphisch dargestellt. Der Gleichgewichtspunkt wurde sowohl von der Seite der ungesättigten als auch von der Seite der übersättigten Lösung her erreicht, und der Gleichgewichtszustand wurde durch Bestimmungen der Dichte der Lösungen kontrolliert.

Löslichkeit von Ammoniumnitrat.

Temperatur	Löslichkeit	Temperatur	Löslichkeit
12,2°	34,50	32,7°	57,90
20,2°	43,30	34,0°	58,89
25,05°	48,19	35,0°	59,80
28,8°	51,86	36,0°	61,00
30,0°	54,40	37,5°	62,90
30,2°	54,61	38,0°	63,60
31,9°	57,20	39,0°	65,09
32,1°	57,60	40,0°	66,80

Aus der in Fig. 27 gegebenen graphischen Darstellung der Löslichkeit ist zu ersehen, daß die Kurve bei 32° eine andere Richtung annimmt, und dieser Knick in der Kurve entspricht der Umwandlungstemperatur der β-rhombischen Form des Ammoniumnitrats in die α-rhombische Form (S. 39).

Verzögerte Umwandlung und Übersättigung. — Die Umwandlung der einen Kristallform in die andere findet, wie wir bereits wissen, nicht notwendigerweise statt, sobald der Umwandlungspunkt erreicht ist, und es ist daher in mehreren Fällen möglich gewesen, die Löslichkeitskurve einer Kristallform über die Temperatur hinaus zu verfolgen, bei der sie aufhört, die stabilere Modifikation zu sein. Nun ist aber aus Fig. 27 leicht zu ersehen, daß, wenn beide Kurven über ihren Durchschnittspunkt hinaus verlängert werden, die Löslichkeit der weniger stabilen Form größer ist als die der stabileren Form. Daher ist eine Lösung, die in bezug auf die weniger stabile Form gesättigt ist, d. h. die mit dieser Form im Gleichgewicht ist, in bezug auf die stabilere Form übersättigt. Wenn daher eine geringe Menge der stabileren festen Form in eine solche Lösung eingeführt wird, so muß die letztere eine solche Menge der stabileren Form aus-

[1]) W. MÜLLER u. P. KAUFMANN, Zeitschr. phys. Chem. 1903, **42**, 497.
[2]) W. O. RABE, Zeitschr. phys. Chem. 1901, **38**, 175.

eiden, daß die Konzentration der Lösung nunmehr der Löslichkeit der stabi-
n Form bei der betreffenden Temperatur entspricht. Da aber jetzt die ung in bezug auf die weniger stabile Form ungesättigt ist, so muß die tere, wenn sie anwesend ist, in Lösung gehen, und die beiden Prozesse, scheidung der stabilen und Lösung der metastabilen festen Form, müssen so ge fortschreiten, bis die letztere Form vollständig verschwunden und eine ge- igte Lösung der stabilen Form entstanden ist. Die weniger stabile Form wird durch Vermittlung des Lösungsmittels in die stabilere Modifikation um- andelt. Dies Verhalten ist für die Bestimmung von Umwandlungspunkten praktischer Bedeutung (s. Anhang).

Aus der vorhergehenden Diskussion ist zu ersehen, wie wichtig der Zustand festen Phase für die Definition von Sättigung und Übersättigung ist[1]).

Löslichkeitskurve bei höheren Temperaturen. — Indem wir zur Be- chtung der Löslichkeitskurven bei höheren Temperaturen übergehen, haben wir i Hauptklassen zu unterscheiden.

1. Die beiden Komponenten im geschmolzenen Zustand können sich in allen rhältnissen mischen.
2. Die beiden Komponenten im geschmolzenen Zustand können sich nicht allen Verhältnissen mischen.

1. Vollkommene Mischbarkeit der geschmolzenen Komponenten.

Das beste Beispiel dieses Falles, welches studiert worden ist, insofern es h um wasserfreies Salz und Wasser handelt, bildet Silbernitrat und Wasser. e Löslichkeit dieses Salzes bei Temperaturen über 100° ist hauptsächlich von TARD[2]) und von TILDEN und SHENSTONE[3]) studiert worden. Die von ETARD er- ltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle gegeben und in Fig. 28 graphisch argestellt.

Löslichkeit von Silbernitrat.

Temperatur	Teile trockenen Salzes in 100 Teilen der Lösung
−7°	46,2
−1°	52,1
+5°	56,3
10°	61,2
20°	67,8
40,5°	76,8
73°	84,0
135°	92,8
182°	96,9

In dieser Figur ist die Zusammensetzung der Lösung in Teilen von Silber- itrat angegeben, die in 100 Gewichtsteilen der Lösung enthalten sind, so daß 00% reines Silbernitrat bedeutet. Die Löslichkeit nimmt, wie man sieht, mit er Temperatur zu. Bei einer Temperatur von ungefähr 160° muß infolge der nderung der Kristallform (S. 39) ein Knick in der Kurve sein. Eine solche nderung in der Richtung der Löslichkeitskurve ändert jedoch in keiner Weise en wesentlichen Charakter der hier besprochenen Beziehungen und braucht hier icht berücksichtigt zu werden. Wenn wir daher die Löslichkeitskurve des Silber-

[1]) Vgl. JAFFÉ, Zeitschr. phys. Chem. 1903, **43**, 565; MIERS u. ISAAC, Journ. Chem. Soc. **1906**, 9, 413.
[2]) Ann. chim. phys. 1894, [7], **2**, 524.
[3]) Phil. Trans. 1884, **175**, 23.

nitrats weiter verfolgen, so finden wir, daß bei höheren Temperaturen die Konzentration des Silbernitrats in der Lösung allmählich zunimmt, bis schließlich, bei 208° [1]), der Schmelzpunkt des reinen Silbernitrats erreicht wird und die Konzentration des Wassers gleich Null geworden ist. Die Kurve stellt in ihrer ganzen Ausdehnung das Gleichgewicht zwischen Silbernitrat, Lösung und Dampf dar. Umgekehrt, wenn man vom reinen Silbernitrat in Berührung mit dem geschmolzenen Salz ausgeht, so wird durch Hinzufügen von Wasser der Schmelzpunkt, d. h. diejenige Temperatur, bei welcher das feste Salz in Berührung mit der Flüssigkeit existieren kann, erniedrigt, und diese Erniedrigung wird um so größer, je mehr Wasser hinzugefügt wird. Wenn daher die Konzentration des Wassers in der flüssigen Phase erhöht wird, so geht das System auf der Kurve von höheren zu niedrigeren Temperaturen und von größeren zu kleineren Konzentrationen von Silbernitrat in der flüssigen Phase zurück. Die Kurve Fig. 28 kann daher entweder als Löslichkeitskurve für die Löslichkeit von Silbernitrat in Wasser betrachtet werden oder als Gefrierpunktskurve für Silbernitrat in Berührung mit einer Lösung dieses Salzes in Wasser.

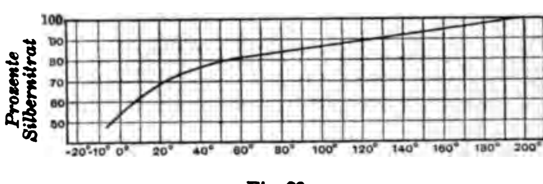


Fig. 28.

Wenn die Temperatur der gesättigten Lösung sinkt, so scheidet sich Silbernitrat aus, und wenn die Temperatur hinreichend erniedrigt wird, so wird schließlich ein Punkt erreicht, bei welchem sich auch Eis auszuscheiden beginnt. Da jetzt vier Phasen koexistieren, nämlich Silbernitrat, Eis, Lösung und Dampf, so ist das System invariant geworden und der Punkt ist ein vierfacher Punkt. Dieser vierfache Punkt bildet daher die untere Grenze der Löslichkeitskurve von Silbernitrat. Unterhalb dieses Punktes wird die Lösung metastabil.

Eis als feste Phase. — Eis schmilzt oder ist im Gleichgewicht mit Wasser bei einer Temperatur von 0°. Der Schmelzpunkt wird aber durch die Lösung von Silbernitrat im Wasser erniedrigt, und je größer die Konzentration des Salzes in der Lösung ist, desto größer ist die Depression der Gleichgewichtstemperatur. Wenn mit der Hinzufügung von Silbernitrat fortgefahren wird, so wird schließlich ein Punkt erreicht, bei dem sich kein Salz mehr löst, und es entsteht wieder das eben besprochene invariante System Eis-Salz-Lösung-Dampf. Die Temperatur, bei welcher dieses invariante System existieren kann, ist, wie MIDDELBERG [2]) gefunden hat, —7,3°. Die Lösung enthält bei dieser Temperatur 47,1 % Silbernitrat.

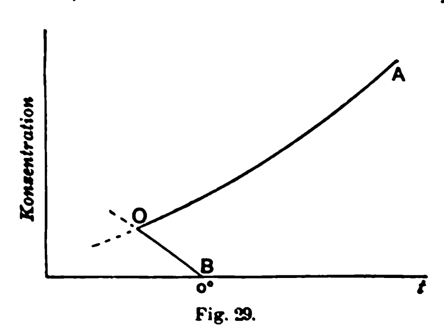


Fig. 29.

Dasselbe allgemeine Verhalten findet sich bei allen anderen Systemen aus zwei Komponenten, die zu der Klasse gehören, d. h. bei Systemen, deren Komponenten im reinen Zustand auskristallisieren und bei denen die geschmolzenen Komponenten in allen Verhältnissen mischbar sind. Für alle diese Fälle können die Löslichkeitskurven (Gleichgewichtskurven) schematisch durch Fig. 29 dargestellt werden. *OA* ist die Löslichkeitskurve des Salzes und *OB* die Gefrierpunktskurve des Eises. *O* ist der vierfache Punkt, bei welchem das invariante System

[1]) HISSINK, Zeitschr. phys. Chem. 1900, **32**, 543.
[2]) Zeitschr. phys. Chem. 1903, **43**, 313.

existiert, und der als Durchschnittpunkt der Löslichkeitskurve mit der Gefrierpunktskurve betrachtet werden kann. Da dieser Punkt fixiert ist, so ist der Zustand des Systems hinsichtlich der Temperatur, des Dampfdruckes und der Konzentration der Komponenten (oder der Zusammensetzung der Lösung) vollkommen bestimmt. Auch geht aus der Art und Weise, wie dieser Zustand erreicht wird, hervor, daß der vierfache Punkt die niedrigste Temperatur ist, den die Lösung bei Gemischen von zwei Komponenten in Gegenwart von Dampf erreichen kann. Er wird als der kryohydratische Punkt oder gewöhnlich als der eutektische Punkt[1]) bezeichnet.

Kryohydrate[2]). — Wenn eine Lösung von Kochsalz in Wasser auf eine Temperatur von -3^{0} abgekühlt wird, so scheidet sich, wie GUTHRIE beobachtete, das Hydrat $NaCl \cdot 2\,H_2O$ aus. Bei weiterer Abkühlung schreitet die Ausscheidung dieses Salzes fort, bis bei -22^{0} undurchsichtige Kristalle erscheinen und die Flüssigkeit ohne Änderung der Temperatur in den festen Zustand übergeht. Ein ähnliches Verhalten beobachtete GUTHRIE bei einer großen Anzahl anderer Salze. Es wurde eine Temperatur unter dem Schmelzpunkt des Eises erreicht, bei welcher weitere Wärmeentziehung bewirkte, daß die Lösung bei konstanter Temperatur erstarrte. Wenn das System die niedrigste Temperatur erreicht hatte, so hatten die feste und die flüssige Phase dieselbe Zusammensetzung, und diese Zusammensetzung änderte sich auch während des Erstarrens nicht. Dies ergibt sich aus den folgenden Zahlen, welche die Zusammensetzung verschiedener Proben der festen Phase angeben, die sich aus der Lösung bei konstanter Temperatur ausgeschieden hatten[3]).

Nr.	Erstarrungstemperatur	NaCl Prozent
1	-21^{0} bis -22^{0}	23,72
2	-22^{0}	23,66
3	-22^{0}	23,73
4	-23^{0}	23,82
5	-23^{0}	23,34
6	-23^{0}	23,35
	Mittel	23,6

Anderseits schmilzt ein Gemisch von Eis und Salz, welches 23,6% Natriumchlorid enthält, bei einer bestimmten und konstanten Temperatur, zeigt also eine Eigenschaft, die früher fälschlich als charakteristisch für reine Salze angesehen wurde. In Anbetracht dieses Umstandes sowie der Tatsache, daß die ausgeschiedene feste Substanz kristallinisch war und daß beim Ausfrieren stets dieselbe konstante Temperatur erreicht wurde, einerlei von welchen Mengen Wasser nnd Salz ausgegangen wurde, nahm GUTHRIE an, daß die festen Substanzen, die sich so bei konstanter Temperatur ausscheiden, bestimmte chemische Verbindungen seien, denen er den allgemeinen Namen Kryohydrate beilegte. GUTHRIE hat eine große Anzahl solcher Kryohydrate dargestellt und analysiert. Die Zusammensetzung einiger derselben sowie die Temperatur des kryohydratischen Punktes sind in der folgenden Tabelle gegeben[4]):

---

[1]) GUTHRIE, Phil. Mag. 1875, [4], **49**, 1; 1884, [5], **17**, 462.
[2]) Siehe ROLOFF, Zeitschr. phys. Chem. 1895, **17**, 325; GUTHRIE, a. a. O.
[3]) GUTHRIE, Phil. Mag. a. a. O.; vgl. OSTWALD, Lehrbuch, II, **2**, 843.
[4]) GUTHRIE, Phil. Mag. 1875, [4], **49**, 269.

Kryohydrate.

Salz	Kryohydratischer Punkt	Prozentgehalt des Kryohydrats an wasserfreiem Salz
Natriumbromid . . .	—24°	41,33
Natriumchlorid . . .	—22°	23,60
Kaliumjodid	—22°	52,07
Natriumnitrat	—17,5°	40,80
Ammoniumsulfat . . .	—17°	41,70
Ammoniumchlorid . .	—15°	19,27
Natriumjodid	—15°	59,45
Kaliumbromid	—13°	32,15
Kaliumchlorid . . , .	—11,4°	20,03
Magnesiumsulfat . . .	— 5°	21,86
Kaliumnitrat	—2,6°	11,20
Natriumsulfat	—0,7°	4,55

Die Annahme, daß diese Kryohydrate chemische Verbindungen seien, wurde jedoch von PFAUNDLER[1]) in Zweifel gezogen und von OFFER[2]) widerlegt. Dieser zeigte, daß die Kryohydrate trotz der Konstanz des Schmelzpunktes nicht die Eigenschaften von bestimmten chemischen Verbindungen, sondern von Gemischen besitzen. Die Beweisführung stützt sich darauf, daß die Kryohydrate dieselbe Lösungswärme und dasselbe spezifische Volum besitzen wie ein Gemisch von Eis und Salz von derselben Zusammensetzung. Ferner wurde auch nachgewiesen, daß das Kryohydrat keine bestimmte Kristallform besitzt, sondern daß es als undurchsichtige Masse ausgeschieden wird, in welcher die Komponenten dicht nebeneinander liegen. Die heterogene Natur der Kryohydrate kann auch durch mikroskopische Untersuchung erkannt werden.

Wir haben es daher beim kryohydratischen Punkt nicht mit einer einzigen festen Phase, sondern mit zwei festen Phasen, Eis und Salz, zu tun. Der kryohydratische Punkt ist daher, wie bereits gesagt, ein vierfacher Punkt und er repräsentiert ein invariantes System.

Beim Abkühlen einer Lösung auf den kryohydratischen Punkt kann zwar die Ausscheidung von Eis eintreten, aber sie muß nicht notwendigerweise eintreten, da das System metastabil werden kann. Ebenso braucht nicht sofort Ausscheidung von Salz stattzufinden, wenn der kryohydratische Punkt erreicht ist. Es ist daher möglich, die Kurven *BO* und *AO* über den vierfachen Punkt[3]) hinaus zu verfolgen. Dabei zeigt es sich deutlich, daß er der Durchschnittspunkt der Löslichkeitskurve des Salzes mit der Gefrierpunktskurve des Eises ist. Bei diesem Punkt schneiden sich demnach auch die Kurven der univarianten Systeme Eis-Salz-Dampf und Eis-Salz-Lösung.

Änderungen beim vierfachen Punkt. — Da das invariante System Eis-Salz-Lösung-Dampf nur bei einer bestimmten Temperatur existieren kann, so muß Zuführung oder Entziehung von Wärme das Verschwinden einer der Phasen zur Folge haben, wodurch das System univariant wird. Solange alle vier Phasen vorhanden sind, müssen Temperatur, Druck und Konzentration der Komponenten in der Lösung konstant bleiben. Wenn daher dem System Wärme zugeführt oder entzogen wird, so werden innerhalb des Systems kompensatorische Änderungen vor sich gehen, wobei sich der Zustand des Systems zu erhalten strebt. Die Änderungen können in allen Fällen mit Hilfe des Satzes von VAN'T HOFF und

[1]) Ber. 1877, **20**, 2223.
[2]) Sitzber. Wien. Akad. 1880, **81**, II, 1058.
[3]) GUTHRIE, Phil. Mag. 1875, [4], **49**, 206.

e Chatelier vorausgesagt werden und brauchen hier mit Rücksicht auf das im . Kapitel Gesagte nur kurz erwähnt zu werden. Zufuhr von Wärme bewirkt, laß Eis schmilzt, und infolgedessen wird zunächst die Konzentration der Lösung eändert. Daher muß sich Salz lösen, bis wieder die ursprüngliche Konzentration rreicht ist. Auch Änderungen des Volums der festen und der flüssigen Phase nüssen in Betracht gezogen werden, da eine Änderung im Volum dieser Phasen lurch Kondensation oder Verdampfung ausgeglichen wird. Daher sind alle vier Phasen an der Änderung beteiligt, und der Endzustand des Systems hängt von len vorhandenen Mengen der verschiedenen Phasen ab. Das Endresultat einer Zuführung oder Entziehung von Wärme oder einer Änderung des Druckes beim vierfachen Punkt ist eins der vier univarianten Systeme Eis-Lösung-Dampf, Salz-Lösung-Dampf, Eis-Salz-Dampf und Eis-Salz-Lösung. Wenn die Dampfphase verschwindet, so bleibt das univariante System Eis-Salz-Lösung übrig, und die Temperatur, bei welcher dieses System existieren kann, ändert sich mit dem Druck. Da n diesem Falle der Einfluß des Druckes verhältnismäßig gering ist, so unterscheidet sich die Temperatur des vierfachen Punktes nur wenig von der Temperatur des kryohydratischen Punktes, wenn sie unter Atmosphärendruck bestimmt wird.

Kältemischungen. — Die Zusammensetzung eines univarianten Systems erleidet eine Veränderung, wenn die Temperatur geändert wird, und umgekehrt, wenn die Zusammensetzung des Systems geändert wird, so muß auch die Temperatur eine entsprechende Änderung erleiden. Wenn z. B. zu dem univarianten System Salz-Lösung-Dampf Eis hinzugefügt wird, so muß das Eis schmelzen und die Temperatur sinken, und wenn genug Eis hinzugesetzt wird, so muß schließlich die Temperatur des kryohydratischen Punktes erreicht werden, da nur bei dieser Temperatur die vier Phasen Eis, Salz, Lösung und Dampf koexistieren können. Wenn anderseits zu dem System Eis-Lösung-Dampf Salz hinzugefügt wird, so wird die Konzentration der Lösung erhöht, Eis muß schmelzen und die Temperatur muß dabei sinken, und auch dieser Prozeß wird so lange fortschreiten, bis der kryohydratische Punkt erreicht wird. In beiden Fällen schmilzt Eis und die Zusammensetzung der Lösung erleidet eine Veränderung. Im ersteren Falle wird Salz ausgeschieden [1]), weil die Löslichkeit mit sinkender Temperatur kleiner wird, und in letzterem Falle geht Salz in Lösung. Dieser Prozeß kann entweder von Wärmeentwicklung oder, was häufiger ist, von Wärmeabsorption begleitet sein. Im ersteren Falle wird die Wirkung der Hinzufügung von Eis zum Teil ausgeglichen, im letzteren Falle wird sie erhöht.

Hiervon macht man bei der Herstellung von Kältemischungen Anwendung. Die niedrigste Temperatur, welche durch solche Mischungen (unter Atmosphärendruck) erreicht werden kann, ist der kryohydratische Punkt. Dieses Temperaturminimum wird jedoch in vielen Fällen nicht erreicht, und zwar aus verschiedenen Gründen, hauptsächlich wegen der Strahlung und wegen der zur Abkühlung der entstehenden Lösung abzuführenden Wärme. Je tiefer die Temperatur sinkt, desto größer wird die Strahlung, und die Geschwindigkeit, mit welcher die Temperatur sinkt, nimmt um so mehr ab, als die Menge der Lösung zunimmt. Diese beiden Faktoren wirken der latenten Schmelzwärme und der Lösungswärme entgegen und es wird ein Punkt erreicht (der bedeutend über dem kryohydratischen Punkt liegen kann), bei welchem sich die beiden entgegengesetzten Wirkungen das Gleichgewicht halten. Die Wärmeabgabe durch die Lösung kann vermindert werden, indem man die Lösung in dem Maße, wie sie entsteht, abtropfen läßt, und die Wirkung der Strahlung kann teilweise vernichtet werden, indem man die Geschwindigkeit der Abkühlung steigert. Dies kann durch eine möglichst innige Mischung der Bestandteile bewirkt werden. Da die Tempe-

[1]) Wenn in der Nähe des kryohydratischen Punktes die Lösung von Wärmeentwickelung begleitet sein sollte, so würde Salz in Lösung gehen, weil in diesem Falle die Löslichkeit mit sinkender Temperatur zunimmt.

ratur des kryohydratischen Punktes bei Atmosphärendruck konstant ist, so sind die Kryohydrate sehr wertvoll für die Herstellung von Bädern von konstanter niedriger Temperatur.

2. Teilweise Mischbarkeit der geschmolzenen Komponenten.

Wenn wir zum Studium der zweiten Klasse von Systemen aus zwei Komponenten übergehen, die zu dieser Gruppe gehören, nämlich zu denjenigen, bei denen die geschmolzenen Komponenten nicht in allen Verhältnissen mischbar sind, so finden wir, daß die Verhältnisse hier nicht ganz so einfach liegen wie bei Silbernitrat und Wasser. In dem letzteren Falle war nur *eine* flüssige Phase möglich. In den Fällen, die wir jetzt zu studieren haben, können zwei flüssige Phasen entstehen, und die Löslichkeitskurve zeigt beim Übergang vom kryohydratischen Punkt zum Schmelzpunkt der zweiten (nichtflüchtigen) Komponente eine deutliche Diskontinuität.

Paratoluidin ist in Wasser löslich und die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur zu[1]. Aber bei 44,2° schmilzt Paratoluidin in Berührung mit Wasser und es entstehen zwei flüssige Phasen, nämlich eine Lösung von Wasser in geschmolzenem Paratoluidin und eine Lösung von geschmolzenem Paratoluidin in Wasser. Wir haben daher die Erscheinung des *Schmelzens unter dem Lösungsmittel*. Dieser Schmelzpunkt liegt natürlich tiefer als der Schmelzpunkt der reinen Substanz, weil der feste Körper jetzt in Berührung mit einer Lösung ist und weil, wie wir bereits gesehen haben, Hinzufügung einer fremden Substanz den Schmelzpunkt erniedrigt. Solche Fälle von Schmelzen unter dem Lösungsmittel sind durchaus nicht selten, und wir wollen daher auf die Beziehungen, welche eintreten können, etwas näher eingehen. Als Beispiel mag das Gleichgewicht zwischen Bernsteinsäurenitril $C_2H_4(CN)_2$ und Wasser dienen, welches von SCHREINEMAKERS[2] eingehend studiert worden ist.

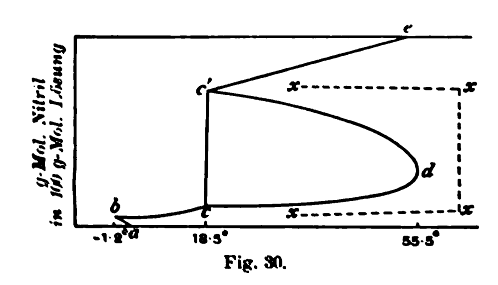


Fig. 30.

Wenn zu dem System Eis-Wasser bei 0° Bernsteinsäurenitril hinzugefügt wird, so sinkt die Temperatur, und wenn mit dem Hinzufügen des Nitrils fortgefahren wird, so erreicht man schließlich den kryohydratischen Punkt *b* (Fig. 30), bei welchem festes Nitril, Eis, Lösung und Dampf koexistieren können. Die Temperatur des kryohydratischen Punktes ist −1,2°, und die Zusammensetzung der Lösung besteht aus 1,29 Molen Nitril in 100 Molen Lösung[3]. Von *a* bis *b* besteht die feste Phase in Berührung mit der Lösung aus Eis. Wenn die Temperatur jetzt gesteigert wird, so daß das Eis verschwindet, und mit dem Hinzufügen von Nitril fortgefahren wird, so nimmt die Konzentration des Nitrils in der Lösung zu, wie es die Kurve *bc* darstellt. Beim Punkt *c* (18,5°), wenn die molekulare Konzentration des Nitrils in der Lösung auf 2,5 Prozent angewachsen ist, schmilzt das Nitril und es entstehen zwei flüssige Phasen. Die Konzentration des Nitrils in diesen beiden Phasen ist durch die Punkte *c* und *c'* gegeben. Da jetzt vier Phasen vorhanden sind, nämlich festes Nitril, Lösung von geschmolzenem Nitril in Wasser, Lösung von Wasser in geschmolzenem Nitril und Dampf, so ist das System invariant. Da bei diesem Punkt die Konzentration, die Temperatur und der Druck vollständig bestimmt sind, so kann eine weitere Zunahme der Menge des

[1] WALKER, Zeitschr. phys. Chem. 1890. 5. 193.
[2] Zeitschr. phys. Chem. 1897. 23. 418.
[3] Für g-Molekül sagt man nach OSTWALD jetzt kürzer „Mol“.

ils nur eine Änderung in den relativen Mengen der Phasen bewirken, aber ne Änderung der Konzentrationen in den betreffenden Phasen. Weitere zufügung von Nitril bei gleichzeitiger Zufuhr von Wärme bewirkt natürlich eine ahme der Menge der flüssigen Phase, die einen Überschuß von Nitril enthält ı. der Lösung von Wasser in geschmolzenem Nitril), während die andere flüssige se, die Lösung von geschmolzenem Nitril in Wasser, nach und nach verwindet. Wenn sie vollständig verschwunden ist, so wird das System durch den kt *c'* dargestellt, wo die molekulare Konzentration des Nitrils jetzt 75 Prozent und das System wird wieder univariant. Die drei Phasen sind festes Nitril, sige Phase, die überschüssiges Nitril enthält, und Dampf, und wenn die Menge Wassers vermindert wird, so steigt die Gleichgewichtstemperatur, bis bei 54° Schmelzpunkt des reinen Nitrils erreicht wird.

Wir kehren jetzt zum Punkt *c* zurück. Bei diesem Punkt existiert das invaıte System festes Nitril, zwei flüssige Phasen, Dampf. Wenn Wärme zugeführt d, so verschwindet das feste Nitril und es bleibt das aus zwei flüssigen Phasen l Dampf bestehende univariante System übrig, vorausgesetzt, daß das feste Nitril ht in allzu großem Überschuß zugegen ist. Ein solches System wird ähnliche Beıungen zeigen wie diejenigen, welche wir im vorhergehenden Kapitel studiert haben. nn die Temperatur steigt, so wird die gegenseitige Löslichkeit der beiden geschmolen Komponenten größer, bis bei *d* (55,5°) die kritische Lösungstemperatur erreicht d und die geschmolzenen Komponenten in allen Verhältnissen mischbar werden.

Bei allen Temperaturen und Konzentrationen, welche rechts von der Kurve *cdc'e* liegen, kann nur eine flüssige Phase existieren. In dem Felde *cdc'* stieren zwei flüssige Phasen.

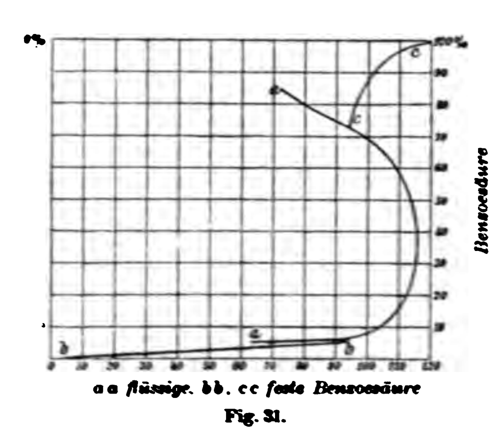
Aus der Figur ist leicht zu ersehen, was das Resultat sein wird, wenn man Berninsäurenitril und Wasser bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen ngen zusammenbringt. Da *b* die niedrigste Temperatur ist, bei welcher die ssige Phase in stabilem Gleichgewicht mit der festen existieren kann, so können und Bernsteinsäurenitril bei Temperaturen unter *b* in jedem Verhältnis gescht werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Zwischen *b* und *c* wird Nitril öst, bis die Konzentration denjenigen Wert der Kurve *bc* erreicht, welcher der gebenen Temperatur entspricht. Wenn das Nitril bei Temperaturen zwischen nd *d* zu Wasser hinzugefügt wird, so wird es gelöst, bis eine auf der Kurve *cd* gende Konzentration erreicht wird. Bei diesem Punkt entstehen zwei flüssige asen, und ein weiteres Hinzufügen von Nitril bewirkt, daß die eine Phase (die erschüssiges Nitril enthält) zunimmt, während die andere flüssige Phase abnmt, bis sie schließlich verschwindet und nur noch eine flüssige Phase vornden ist, nämlich diejenige, welche überschüssiges Nitril enthält. Diese kann itere Mengen Nitril lösen, und die Konzentration nimmt zu, bis die Kurve *c'e* reicht wird. Dann bleibt die Konzentration unverändert, und eine Hinzufügung n fester Substanz vergrößert nur die Menge der festen Phase.

Wenn eine Lösung, die durch irgend einen Punkt des unter der Kurve *bcd* genden Feldes repräsentiert wird, auf eine Temperatur über *d*, der kritischen sungstemperatur, erwärmt wird, so kann die Konzentration des Nitrils auf den beliebigen Betrag erhöht werden, ohne daß zwei flüssige Phasen erscheinen. as System kann dann auf jede beliebige Temperatur abgekühlt werden, die rch einen Punkt zwischen den Kurven *dc'e* repräsentiert wird. Auf diesem ege ist es möglich, von einer Lösung, die einen Überschuß der einen Komponte enthält, kontinuierlich zu Lösungen überzugehen, die einen Überschuß der deren Komponente enthalten, wie es die punktierte Linie *xxxx* angibt S. 62). Bei keinem Punkte entstehen zwei flüssige Phasen.

Übersättigung. — Ebenso wie verzögerte Umwandlung selten beim Überng vom festen in den flüssigen Zustand vorkommt, wird es auch beim Schmelzen n Substanzen unter dem Lösungsmittel selten beobachtet, daß verzögertes

Schmelzen eintritt. Wenn aber die Temperatur des invarianten Punktes erreicht wird, bei welchem die Bildung von zwei flüssigen Schichten möglich ist, so erscheinen tatsächlich diese beiden flüssigen Schichten. Eine Überschreitung kann jedoch von der Seite der flüssigen Phase her stattfinden, ebenso wie Wasser oder andere Flüssigkeiten unter den normalen Gefrierpunkt abgekühlt werden können, ohne daß Erstarrung eintritt. Es fragt sich also, welche Beziehungen zwischen den relativen Löslichkeiten der festen und der unterkühlten flüssigen Phase bei gleicher Temperatur existieren.

Die Antwort auf diese Frage können wir leicht geben, wenn wir uns erinnern, daß bei Temperaturen unter dem Schmelzpunkt (also auch beim Schmelzen unter dem Lösungsmittel) die feste Form, bei Temperaturen über diesem Punkt die flüssige Form die stabilere ist. Bei dieser Temperatur wechselt also die relative Stabilität der festen und der flüssigen Form. Da nun, wie wir wissen, die weniger stabile Form die größere Löslichkeit besitzt, so folgt, daß die unterkühlte Flüssigkeit als die weniger stabile Form die größere Löslichkeit haben muß. Dies wurde zuerst von Alexejeff[1]) für Benzoesäure und Wasser nachgewiesen. Die betreffenden Löslichkeitskurven sind in Fig. 31 gegeben.



aa flüssige, bb, cc feste Benzoesäure

Fig. 31.

Wie aus der Figur zu ersehen ist, liegt die Verlängerung *ab* der Kurve für flüssig-flüssig, welche die Löslichkeit der unterkühlten flüssigen Benzoesäure angibt, über der Kurve *bb* für die Löslichkeit der festen Benzoesäure in Wasser. Die Lösung, welche in bezug auf die unterkühlte Flüssigkeit gesättigt ist, ist daher in bezug auf die feste Form übersättigt. Ein ähnliches Verhalten hat man bei anderen Substanzen gefunden[2]).

Druck-Temperaturdiagramm. — Nachdem wir die Änderungen betrachtet haben, welche in der Konzentration der Komponenten in einer Lösung eintreten, wenn sich die Temperatur ändert, wollen wir nun die Diskussion des Gleichgewichts zwischen einem Salz und Wasser durch das Studium der Änderung des Dampfdruckes vervollständigen.

Da in Systemen aus zwei Komponenten die beiden Phasen, Lösung und Dampf, ein bivariantes System bilden, so ist der Dampfdruck unbestimmt und kann bei derselben Temperatur verschiedene Werte haben, die von der Konzentration abhängen. Damit jeder Temperatur ein bestimmter Dampfdruck entspricht, muß eine dritte Phase anwesend sein. Dieser Bedingung genügt z. B. das System fest-flüssig (Lösung)-Dampf, d. h. die gesättigte Lösung (S. 67). Bei einer gesättigten Lösung ist daher der Dampfdruck bei jeder gegebenen Temperatur konstant.

Dampfdruck des Systems: Fest-Lösung-Dampf. — Es ist seit langer Zeit bekannt, daß durch Hinzufügung eines festen Stoffes zu einer Flüssigkeit, in welcher er löslich ist, der Dampfdruck der Flüssigkeit erniedrigt wird. Die Verminderung des Dampfdruckes ist der Menge der gelösten Substanz annähernd proportional (Gesetz von Babo und Wüllner). Die Dampfdruckkurve der Lösung eines Salzes in Wasser muß daher unter der Kurve für reines Wasser liegen. Ferner hängt

[1]) Wied. Ann. 1886, 28, 328. Vgl. Ostwald, Lehrbuch II, 2, 872.

[2]) Walker, Zeitschr. phys. Chem. 1890, 5, 193. Schreinemakers, daselbst, 1897, 23, 417. Rothmund, Rec. trav. chim. Pays-Bas 1889, 8, 257. Bruner, Zeitschr. phys. Chem. 1897, 23, 542.

inen Flüssigkeit der Dampfdruck nur von der Temperatur ab (S. 39), ösung dagegen ändert sich der Druck mit der Temperatur und der tion. Diese beiden Faktoren wirken aber in entgegengesetzter Richder Dampfdruck wächst zwar in allen Fällen mit der Temperatur, ne der Konzentration vermindert, wie wir gesehen haben, den Dampfsich nun die Konzentration der Lösung in Gegenwart der festen ;e der Sättigung selbst mit der Temperatur ändert, so müssen zwei :htet werden, nämlich der Fall, daß die Konzentration mit steigender zunimmt, und der Fall, daß die Konzentration mit steigender Temimmt.

:ziehungen, welche man hier findet, sind am besten mit Hilfe von ı verstehen. In dieser Figur ist *OB* die Sublimationskurve des Eises Verdampfungskurve des Wassers. Die Kurve für die gesättigte Lösung ılb der letzteren liegen und muß die Sublimationskurve des Eises bei ıen Temperatur unter dem Schmelzpunkt schneiden. Dieser Durcht *A* ist der kryohydratische Punkt. Wenn die Löslichkeit mit steigender zunimmt, so wird die durch die Temperaturerhöhung bewirkte Er- Dampfdruckes teilweise verdie Wirkung der Temperature Depressionswirkung der Zu- Konzentration anfangs mehr ht, so steigt der Dampfdruck ıender Temperatur oberhalb ratischen Punktes. Wenn aber atur nach und nach bis zum ‹t *F* des Salzes gesteigert wird, h der Einfluß der zunehmenden ›n immer mehr bemerkbar, so pfdruckkurve der Lösung immer die Kurve der reinen Flüssigıd der Druck schließlich gleich inen Salzes, also praktisch gleich Null wird. Die Kurve wird daher ine Form *AMF* (Fig. 32) haben. Wenn die Löslichkeit mit steigender abnimmt, so wirken die beiden Faktoren, Temperatur und Konn gleicher Richtung und die Dampfdruckkurve steigt relativ schneller reinen Flüssigkeit. Da man aber schließlich das reine Salz erhält, so ı diesem Falle die Dampfdruckkurve schließlich den Wert Null erreichen.

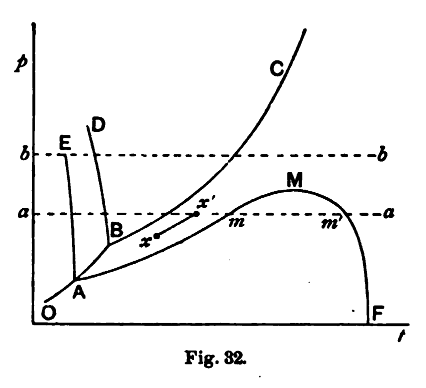


Fig. 32.

e univariante Systeme. — Außer dem bereits betrachteten uni- /stem Salz-Lösung-Dampf sind noch drei andere möglich, nämlich Dampf, Eis-Salz-Lösung und Eis-Salz-Dampf.

hmelzpunkt einer Substanz wird, wie wir gesehen haben, durch Hinzur fremden Substanz erniedrigt, und die Erniedrigung ist um so größer, ie Menge der hinzugefügten Substanz ist. Auch der Dampfdruck des d erniedrigt, wenn andere Substanzen im Wasser gelöst werden, so mpfdruck des Systems Eis-Lösung-Dampf abnehmen muß, wenn die vom Schmelzpunkt des Eises auf den kryohydratischen Punkt fällt. : wird durch *AB* (Fig. 32) repräsentiert und fällt mit der Sublimales Eises zusammen.

auf den ersten Blick befremdende Tatsache ist leicht zu verstehen, edenken, daß Eis und damit im Gleichgewicht befindliche Lösung)ampfdruck haben müssen, weil sie beide mit demselben Dampf im ht sind. Denn wenn bei irgend einer gegebenen Temperatur das

HOFF, Vorlesungen über theoret. u. phys. Chemie, I, 35. OSTWALD, Lehrbuch,

System Eis-Lösung-Dampf im Gleichgewicht ist und das Eis entfernt wird, so wird das Gleichgewicht nicht gestört werden. Man stelle sich nun vor, das Eis und die Lösung seien unter eine Glasglocke gestellt, so daß sie einen gemeinsamen Dampf besitzen, ohne selbst in Berührung zu sein. Wenn sie dann nicht denselben Dampfdruck hätten, so müßte Destillation stattfinden und die Lösung müßte entweder verdünnter oder konzentrierter werden. Wenn dieser Prozeß soweit vorgeschritten wäre, daß die Dampfdrucke über Eis und Lösung gleichgeworden sind, so wären nun Eis und Lösung auch im Gleichgewicht, während sie nicht in Berührung sind. Folglich müssen sie auch im Gleichgewicht sein, wenn sie in Berührung sind (S. 20). Wenn aber Destillation stattgefunden hat, so muß sich die Konzentration der Lösung geändert haben, so daß das Eis jetzt mit einer Lösung von anderer Konzentration als vorher im Gleichgewicht wäre. Nach der Phasenregel kann aber Eis nicht bei derselben Temperatur mit zwei Lösungen von verschiedener Konzentration im Gleichgewicht sein, da das System Eis-Lösung-Dampf univariant ist und also bei jeder Temperatur nicht nur der Druck, sondern auch die Konzentration der Komponenten in der Lösung konstant sein muß. Es kann also keine Destillation vom Eis zur Lösung oder umgekehrt stattfinden, d. h. die Lösung und das Eis müssen denselben Dampfdruck, nämlich den Sublimationsdruck des Eises haben. Der Grund des Zusammenfallens ist die Nichtflüchtigkeit des Salzes. Wenn das Salz selbst einen meßbaren Druck hätte, so würden die Sublimationskurve des Eises und die Kurve Eis-Lösung-Dampf nicht zusammenfallen.

Die Kurve *AO* stellt die Drucke des Systems Eis-Salz-Dampf dar. Auch diese Kurve fällt wegen der Nichtflüchtigkeit des Salzes mit der Sublimationskurve des Eises zusammen.

Die Gleichgewichte des vierten univarianten Systems, Eis-Salz-Lösung, werden durch *AE* dargestellt. Da dieses ein kondensiertes System ist, so hat, wie beim Schmelzpunkt einer reinen Substanz, eine geringe Änderung der Temperatur eine große Änderung des Druckes zur Folge. Die Richtung dieser Kurve hängt davon ab, ob beim Erstarren eine Vergrößerung oder eine Verkleinerung des Volums stattfindet, aber die Wirkung kann in jedem Falle mit Hilfe des Satzes von Le Chatelier vorausgesagt werden.

Da der kryohydratische Punkt ein vierfacher Punkt in einem System aus zwei Komponenten ist, so repräsentiert er ein invariantes System. Der Zustand des Systems ist daher vollständig bestimmt; die vier Phasen, Eis, Salz, Lösung, Dampf, können nur koexistieren, wenn die Temperatur, der Druck und die Konzentration der Lösung konstante und bestimmte Werte haben. Zuführung oder Entziehung von Wärme kann daher nichts anderes bewirken als Änderung der relativen Mengen der Phasen. Zuführung von Wärme bei konstantem Volum führt schließlich zu dem System Salz-Lösung-Dampf oder dem System Eis-Lösung-Dampf, je nachdem das Eis oder das Salz zuerst verschwindet. Dies geht deutlich aus dem Diagramm (Fig. 32) hervor, da die Systeme Eis-Salz-Lösung und Eis-Salz-Dampf nur bei Temperaturen unter dem kryohydratischen Punkt existieren können (vorausgesetzt, daß die Kurve für Eis-Salz-Lösung nach der Druckachse hin geneigt ist).

Bivariante Systeme. — Außer den bereits diskutierten univarianten Systemen sind verschiedene bivariante Systeme möglich, deren Existenzbedingungen durch die verschiedenen Felder von Fig. 32 gegeben sind. Es sind die folgenden:

Feld	System
OAMF	Salz-Dampf
CBAMF	Lösung-Dampf; Salz-Lösung
EABD	Salz-Lösung; Eis-Lösung
EAO	Eis-Salz.

Zerfließlichkeit. — Wie aus Fig. 32 zu ersehen ist, kann Salz in Berührung mit Wasserdampf bei Drucken unter denjenigen existieren, die durch *OAMF* repräsentiert werden. Wenn aber der Dampfdruck erhöht wird, bis er einen Wert erreicht, der auf dieser Kurve bei Temperaturen über dem kryohydratischen Punkt liegt, so wird Lösung entstehen, weil die Kurve *AMF* die Gleichgewichte zwischen Salz, Lösung und Dampf repräsentiert. Wenn daher der Druck des Wasserdampfes in der Atmosphäre größer ist als der Druck der gesättigten Lösung eines Salzes, so wird dieses Salz in Berührung mit der Luft eine Lösung bilden, es wird zerfließen.

Ausscheidung von Salz beim Eindampfen. — Mit Hilfe von Fig. 32 ist es möglich, allgemein zu entscheiden, ob beim Eindampfen einer Lösung bei constantem Druck Salz ausgeschieden wird oder nicht[1]).

Die Kurve *AMF* (Fig. 32) ist die Dampfdruckkurve der gesättigten Salzlösungen, d. h. sie stellt, wie wir gesehen haben, das Maximum des Dampfdruckes dar, bei welchem Salz in Berührung mit Lösung und Dampf existieren kann. Die punktierte Linie *aa* repräsentiere den Atmosphärendruck. Wenn nun eine ungesättigte Lösung, deren Zusammensetzung durch den Punkt x repräsentiert wird, in einem offenen Gefäß erwärmt wird, so steigt die Temperatur und der Dampfdruck der Lösung wird größer. Das System bewegt sich daher eine Linie entlang, die schematisch durch xx' dargestellt wird. Beim Punkt x' wird der Dampfdruck des Systems gleich einer Atmosphäre, und da das Gefäß offen ist, kann der Druck nicht weiter steigen und die Flüssigkeit siedet. Wenn mit dem Erwärmen fortgefahren wird, so entweicht Wasser, die Konzentration nimmt zu und der Siedepunkt steigt. Das System schreitet also die Linie $x'm$ entlang fort, bis sich beim Punkt m festes Salz ausscheidet (vorausgesetzt, daß Übersättigung ausgeschlossen ist). Das System ist jetzt univariant und weiteres Erwärmen bewirkt jetzt keine Änderung der Konzentration mehr. Es entweicht Wasser, festes Salz scheidet sich aus und die Lösung verdampft zur Trockne.

Wenn dagegen die Lage des Atmosphärendruckes zur Dampfdrucklinie *AMF* nicht durch *aa*, sondern durch *bb* dargestellt wird, so erreicht, wie Fig. 32 zeigt, der maximale Dampfdruck des Systems Salz-Lösung-Dampf niemals den Druck einer Atmosphäre. Da ferner die Linie *bb* in dem Felde des bivarianten Systems Lösung-Dampf liegt, so kann bei keinem Punkt eine Ausscheidung der festen Form stattfinden, da das System fest-Lösung-Dampf nur die Kurve *AMF* entlang existieren kann.

Beim Eindampfen einer Salzlösung in einem offenen Gefäß kann sich daher Salz nur dann ausscheiden, wenn bei irgend einer Temperatur der Druck der gesättigten Lösung gleich dem Atmosphärendruck ist. Dies ist bei den meisten Salzen der Fall. Bei den wässerigen Lösungen von Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd dagegen erreicht der Dampfdruck der gesättigten Lösung niemals den Wert von einer Atmosphäre. Wenn daher die Lösungen in einem offenen Gefäß eingedampft werden, so findet keine Ausscheidung fester Substanz statt, sondern man erhält eine homogene geschmolzene Masse. Wenn aber die Eindampfung unter einem Druck ausgeführt wird, der niedriger ist als der maximale Druck der gesättigten Lösung, so ist die Ausscheidung der festen Substanz möglich.

Zusammenfassung. — In den Systemen, die wir in diesem Kapitel diskutiert haben, bildete Wasser die eine Komponente und wasserfreies Salz die andere. Die Beziehungen, welche in diesem Falle beobachtet wurden, finden sich aber, wie leicht einzusehen ist, auch in anderen Fällen, in denen es sich um Gleichgewichte zwischen zwei Komponenten handelt, die im reinen Zustand auskristallisieren und von denen nur eine einen meßbaren Dampfdruck besitzt.

---

[1]) Ostwald, Grundlinien der anorganischen Chemie, S. 417; Skirrow u. Calvert, Zeitschr. phys. Chem. 1901, 37, 217.

Ein ähnliches Verhalten findet man z. B. bei zahlreichen Paaren organischer Substanzen, und in allen Fällen werden die Gleichgewichte durch ein Diagramm vom allgemeinen Ansehen der Figuren 29 oder 30 dargestellt, d. h. wenn man vom Schmelzpunkte der Komponente I ausgeht, so geht das System bei fortschreitender Hinzufügung der Komponente II in Gebiete von niedrigerer Temperatur über, bis zuletzt der kryohydratische oder eutektische Punkt erreicht wird. Bei weiterer Hinzufügung der Komponente II geht das System in Gebiete von höherer Temperatur über, indem jetzt die Komponente II die feste Phase bildet. Wenn die geschmolzenen Komponenten in allen Verhältnissen miteinander mischbar sind, so erhält man eine kontinuierliche Kurve, die zum Schmelzpunkt der Komponente II hinaufsteigt. Geringe Richtungsänderungen, die von Änderungen in der Kristallform herrühren, können allerdings in dieser Kurve vorkommen, aber in ihrem gesamten Verlauf wird nur eine flüssige Phase sein. Wenn anderseits die geschmolzenen Komponenten nicht in allen Verhältnissen mischbar sind, so zeigt die zweite Kurve eine deutliche Diskontinuität und es erscheinen zwei flüssige Phasen.

Achtes Kapitel.

Lösungen von festen Substanzen in Flüssigkeiten, mit nur einer flüchtigen Komponente.

B) Wasserhaltige Salze und Wasser.

Im vorhergehenden Kapitel haben wir das Verhalten von Systemen aus zwei Komponenten diskutiert, von denen nur eine flüchtig war, und zwar für den Fall, daß sich die beiden Komponenten aus der Lösung im reinen Zustand ausscheiden. In diesem Kapitel wollen wir diejenigen Systeme betrachten, in denen sich die Komponenten zu bestimmten, festen, chemischen Verbindungen vereinigen können. Zu solchen Verbindungen gehören z. B. die kristallinischen Salzhydrate. Da die für die Chemie sehr interessanten und wichtigen Systeme aus wasserhaltigem Salz und Wasser sehr gründlich studiert worden sind, so muß zunächst das Verhalten dieser Systeme etwas eingehender diskutiert werden, und es wird sich später zeigen, daß in einer großen Anzahl anderer Systeme aus zwei Komponenten dieselben Beziehungen existieren wie in diesen.

Die Systeme dieser Gruppe zerfallen in zwei Klassen, je nachdem die entstehenden Verbindungen einen echten Schmelzpunkt besitzen, d. h. eine flüssige Phase von derselben Zusammensetzung bilden oder nicht. Wir wollen zunächst die letzteren betrachten.

1. Die entstehenden Verbindungen besitzen keinen echten Schmelzpunkt.

Konzentration-Temperaturdiagramm. — Bei Salzen, welche kristallinische Hydrate bilden können, muß das Konzentration-Temperaturdiagramm, welches die Gleichgewichte der verschiedenen möglichen Systeme angibt, notwendigerweise etwas komplizierter sein, als in dem Falle, daß derartige Verbindungen der Komponenten nicht existieren. Denn jede Substanz hat, wie gesagt, ihre eigene Löslichkeitskurve, und es gibt daher so viel Löslichkeitskurven als feste Phasen möglich sind, und die Kurve für jede besondere feste Phase ist kontinuierlich, solange diese in Berührung mit der Lösung unverändert bleibt. Als Beispiel der in solchen Fällen beobachteten Beziehungen wollen wir zunächst die Systeme betrachten, welche von Natriumsulfat und Wasser gebildet werden.

Natriumsulfat und Wasser. — Bei gewöhnlicher Temperatur kristallisiert Natriumsulfat aus Wasser mit zehn Molekülen Kristallwasser. Wenn man die Löslichkeit dieses Salzes, des sogenannten Glaubersalzes, in Wasser ermittelt, so findet man, daß die Löslichkeit mit steigender Temperatur zunimmt. Die Werte der Löslichkeit sind in der folgenden Tabelle[1]) gegeben und in Fig. 33 durch die Kurve *AC* graphisch dargestellt. Die Zahlen geben an, wieviel Gramm Natriumsulfat, als wasserfreies Salz berechnet, von 100 g Wasser gelöst werden.

[1]) Siehe LOEWEL, Ann. chim. phys. 1857, [3], **49**, 32. Vgl. LÖWENHERZ, Zeitschr. phys. Chem. **1895**, **18**, 82.

Löslichkeit von $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$.

Temperatur	Löslichkeit
0°	5,02
10°	9,00
15°	13,20
18°	16,80
20°	19,40
25°	28,00
30°	40,00
33°	50,76
34°	55,00

Als die Untersuchung auf höhere Temperaturen ausgedehnt wurde, zeigte es sich, daß die Löslichkeit nicht weiter zunahm, sondern daß sie mit steigender Temperatur abnahm. Gleichzeitig wurde beobachtet, daß die feste Phase jetzt verschieden war von der, die bei Temperaturen unter 33° mit der Lösung in Berührung war. Im letzteren Falle war nämlich die feste Phase das Dekahydrat des Natriumsulfats, bei Temperaturen über 33° dagegen das wasserfreie Salz. Die Löslichkeitskurve für wasserfreies Natriumsulfat ist *BD*, und die Werte für die Löslichkeit sind in der folgenden Tabelle gegeben[1]):

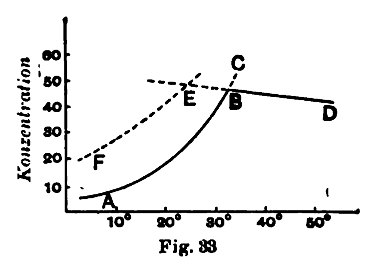


Fig. 33

Löslichkeit des wasserfreien Natriumsulfats.

Temperatur	Löslichkeit
18°	53,25
20°	52,76
25°	51,53
30°	50,37
33°	49,71
34°	49,53
36°	49,27
40,15°	48,78
50,40°	46,82

Wie aus der Figur zu ersehen ist, schneidet die Löslichkeitskurve, welche man erhält, wenn wasserfreies Natriumsulfat als feste Phase anwesend ist, die Löslichkeitskurve des Dekahydrats bei einer Temperatur von ungefähr 33°.

Wenn man eine Lösung von Natriumsulfat, die bei einer Temperatur von ungefähr 34° gesättigt worden ist, auf eine Temperatur unter 17° abkühlt und dafür sorgt, daß keine festen Glaubersalzteilchen in die Lösung geraten, so scheiden sich Kristalle eines zweiten Hydrats aus, welche die Zusammensetzung $Na_2SO_4 \cdot 7\,H_2O$ haben. Für die Zusammensetzung der Lösungen, die bei verschiedenen Temperaturen mit diesem Hydrat im Gleichgewicht sind, hat man die in der folgenden Tabelle gegebenen und in Fig. 33 durch die Kurve *EF* dargestellten Werte gefunden:

[1]) LOEWEL, a. a. O. GAY-LUSSAC, Ann. chim. phys. 1819, **11**, 296; wegen der Löslichkeit bei höheren Temperaturen s. TILDEN u. SHENSTONE, Phil. Trans. **1884**, **175**, **28**. ÉTARD, Ann. chim. phys. 1894, [7], **2**, 548.

Löslichkeit von $Na_2SO_4 \cdot 7\,H_2O$.

Temperatur	Löslichkeit
0°	19,62
10°	30,49
15°	37,43
18°	41,63
20°	44,73
25°	52,94
26°	54,97

wie gesagt, jede feste Substanz ihre eigene Löslichkeitskurve hat, so bei Natriumsulfat und Wasser drei verschiedene Kurven in Betracht. zwei Kurven schneiden, muß die Lösung in bezug auf zwei feste Phasen sein. Beim Punkt *B*, dem Durchschnittspunkt der Löslichkeitskurven erfreien Natriumsulfats und des Dekahydrats muß daher die Lösung in if diese beiden Substanzen gesättigt sein. Ein System aus zwei Kom- das aus vier Phasen — wasserfreiem Salz, Salzhydrat, Lösung, Dampf — st aber invariant, und diese Invariabilität bleibt auch erhalten, wenn nur ien anwesend sind, vorausgesetzt, daß dann einer der Faktoren Druck, tur und Konzentration der Komponenten konstant gehalten wird. Dies ist wenn Löslichkeiten in offenen Gefäßen bestimmt werden. In diesem ler Druck gleich dem Atmosphärendruck. Unter diesen Umständen be- is System wasserfreies Natriumsulfat-Dekahydrat-Lösung keinen Freiheits- kann daher nur bei einer bestimmten Temperatur existieren und wenn ig eine bestimmte Zusammensetzung hat. Die Temperatur dieses Punktes 2° oder 32,379°, je nachdem sie mit einem Quecksilberthermometer em Wasserstoffthermometer gemessen wird[1]).

rschreitungen. — Es ist zwar möglich, aber nicht notwendig, daß das ie Salz bei der Temperatur des vierfachen Punktes erscheint. Es ist iglich, die Löslichkeitskurve des Natriumsulfatdekahydrats auf eine höhere tur zu verfolgen. Da aber die Löslichkeit des Dekahydrats bei Tem- über dem vierfachen Punkt größer ist als die Löslichkeit des wasser- zes, so ist dort die Lösung, die in bezug auf das erstere gesättigt ist, in f das letztere übersättigt. Wenn man daher eine geringe Menge des ien Salzes mit der Lösung in Berührung bringt, so scheidet sich wasser- lz aus, und alles wasserhaltige Salz, welches anwesend ist, wird nach durch Vermittlung der Lösung in das wasserfreie Salz verwandelt. Wie Fällen, hat auch hier diejenige feste Phase, welche bei der Versuchs- ir die beständigste ist, bei dieser Temperatur die geringste Löslichkeit. ihnlicher Weise ist die Löslichkeitskurve des wasserfreien Natriumsulfats peraturen unter 32,5° verfolgt worden. Unter dieser Temperatur ist Löslichkeit dieses Salzes größer als die Löslichkeit des Dekahydrats. hier die gesättigte Lösung des wasserfreien Salzes für das Dekahydrat über- nd dieses Salz scheidet sich aus, wenn ein „Kern“ zu der Lösung hin-

---

ICHARDS, Zeitschr. phys. Chem. 1908, **26**, 690; RICHARDS u. WELLS, daselbst, 1903, Diese Temperatur ist nicht genau dieselbe wie die des vierfachen Punktes wasser- Salzhydrat-Lösung-Dampf, weil die letztere die Temperatur ist, bei welchem sich das er seinem eignen Druck befindet. Da aber der Einfluß des Druckes auf die Löslich- ering ist (S. 67), so ist die Lage der beiden Punkte nur wenig verschieden. Für den Punkt fand COHEN (Zeitschr. phys. Chem. 1894, **14**, 90) 32,6° und 30,8 mm Queck- .

zugefügt oder wie man sagt die Lösung mit einem solchen „Dekahydratkeim geimpft" wird. Hieraus ersehen wir, daß bei Temperaturen über 32,5° das wasserfreie Salz die stabile Form, das Dekahydrat dagegen die instabile (metastabile) Form ist. Diese Temperatur ist also die Umwandlungstemperatur für das Dekahydrat und das wasserfreie Salz.

Aus Fig. 33 ersehen wir ferner, daß die Löslichkeitskurve des wasserfreien Salzes (welches bei allen Temperaturen unter 32,5° metastabil ist) auch von der Löslichkeitskurve des Heptahydrats geschnitten wird, und dieser Durchschnittspunkt (bei 24,2°) muß der Umwandlungspunkt für Heptahydrat und wasserfreies Salz sein. Da bei allen Temperaturen die Löslichkeit des Heptahydrats größer ist als die Löslichkeit des Dekahydrats, so muß das erstere Hydrat in bezug auf das letztere metastabil sein. Die Löslichkeitskurve des Heptahydrats repräsentiert daher in ihrem ganzen Verlaufe nur metastabile Gleichgewichte. Natriumsulfat bildet demnach nur ein stabiles Hydrat, nämlich das Dekahydrat.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Natriumsulfats zeigen deutlich, wie wichtig die feste Phase für die Bestimmung der Sättigung oder Übersättigung ist. Da die Löslichkeitskurve des wasserfreien Salzes rückwärts bis zu einer Temperatur von ungefähr 18° verfolgt worden ist, so ist aus Fig. 33 leicht zu ersehen, daß bei einer Temperatur von etwa 20° drei verschiedene gesättigte Lösungen von Natriumsulfat möglich sind, je nachdem das wasserfreie Salz, das Heptahydrat oder das Dekahydrat als feste Phase anwesend ist. Zwei von diesen Lösungen würden jedoch in bezug auf das Dekahydrat metastabil und übersättigt sein.

Das Verhalten von Natriumsulfat und Wasser bildet ferner ein gutes Beispiel dafür, daß in der Löslichkeitskurve nur dann ein „Knick" vorkommt, wenn die feste Phase eine Änderung erleidet. Solange z. B. das Dekahydrat in Berührung mit der Lösung unverändert blieb, war die Löslichkeitskurve kontinuierlich, sobald aber das wasserfreie Salz in der festen Phase erschien, wurde eine plötzliche Änderung in der Richtung der Löslichkeitskurve beobachtet.

Entwässerung durch wasserfreies Natriumsulfat. — Der Wechsel der relativen Stabilität von Natriumsulfatdekahydrat und wasserfreiem Salz in Gegenwart von Wasser bei einer Temperatur von 32,5° erklärt, weshalb das letztere Salz bei Temperaturen oberhalb des Übergangspunktes nicht für Entwässerungszwecke benutzt werden kann. Die entwässernde Wirkung des wasserfreien Salzes beruht auf der Bildung des Dekahydrats. Da dieses aber bei Temperaturen über 33° metastabil ist und in Gegenwart von wasserfreiem Salz nicht entstehen kann, so kann dieses Salz oberhalb dieser Temperatur natürlich keine entwässernde Wirkung ausüben.

Druck-Temperaturdiagramm. — Bei der Betrachtung der Druck-Temperaturbeziehungen der beiden Komponenten, Natriumsulfat und Wasser, muß nicht nur auf den Dampfdruck der gesättigten Lösungen, sondern auch auf den der kristallinischen Hydrate Rücksicht genommen werden. Die Dampfdrucke von Salzhydraten sind bereits früher (5. Kap.) allgemein behandelt worden, so daß hier nur auf den Zusammenhang zwischen den beiden Klassen von Systemen hingewiesen zu werden braucht.

In den meisten Fällen ist der Dampfdruck eines Salzhydrates, d. h. der Dampfdruck des Systems Hydrat-wasserfreies Salz (oder niederes Hydrat)-Dampf bei allen Temperaturen niedriger als der des Systems wasserfreies Salz (oder niederes Hydrat)-Lösung-Dampf. Dies ist jedoch keine Notwendigkeit, und es sind Fälle bekannt, in denen der Dampfdruck des ersteren Systems unter gewissen Umständen gleich dem letzteren oder höher als dieser ist. Ein Beispiel hierfür bildet das Natriumsulfatdekahydrat.

Wenn man $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ erhitzt, so wird ein Punkt erreicht, bei welchem der Dissoziationsdruck für das Zerfallen in wasserfreies Salz und Wasserdampf gleich dem Dampfdruck der gesättigten Lösung des wasserfreien Salzes wird. Wi

aus den folgenden Messungen hervorgeht[1]); die Druckunterschiede sind in Millimetern des benutzten Öls ausgedrückt.

Temperatur:	29,0°	30,83°	31,79°
Druckdifferenz:	23,8	10,8	5,6
	32,09°	32,35°	32,6°
	3,6	1,6	0

Bei 32,6° sind also die Dampfdrucke der beiden Systeme

$$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O - Na_2SO_4 - \text{Dampf}$$
$$Na_2SO_4 - \text{Lösung} - \text{Dampf}$$

gleich. Bei dieser Temperatur können die vier Phasen $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$; Na_2SO_4; Lösung; Dampf koexistieren. Infolgedessen entstehen beim Erwärmen von Natriumsulfatdekahydrat auf 32,6° die beiden neuen Phasen wasserfreies Salz und Lösung (da eine Überschreitung als ausgeschlossen angenommen wird), das Hydrat erleidet also anscheinend eine partielle Schmelzung; und während des „Schmelzens" bleiben der Dampfdruck und die Temperatur konstant[2]). Dies ist aber kein echter Schmelzpunkt, da die Zusammensetzung der flüssigen Phase nicht dieselbe ist wie die der festen. Wir haben es hier, wie bereits gesagt (S. 86) mit dem Umwandlungspunkt für das Dekahydrat und das wasserfreie Salz zu tun, d. h. mit der Reaktion

$$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O \rightleftarrows Na_2SO_4 + 10\,H_2O \quad .$$

Da beim Punkt des partiellen Schmelzens des Dekahydrats vier Phasen koexistieren können, so ist der Punkt ein vierfacher Punkt in einem System aus zwei Komponenten, und das System ist daher bei diesem Punkt invariant. Die Temperatur dieses Punktes ist daher vollkommen bestimmt, und es ist vorgeschlagen worden, diesen Punkt als Fixpunkt in der Thermometrie zu benutzen[3]). Die Temperatur ist natürlich praktisch dieselbe wie diejenige, bei welcher sich die beiden Löslichkeitskurven schneiden (S. 69).

Wenn dagegen die Dampfphase verschwindet, so wird das System univariant, und die Gleichgewichtstemperatur wird durch Änderung des Druckes verändert. Die Umwandlungskurve ist von TAMMANN[4]) bestimmt worden und es hat sich gezeigt, daß sie ein Temperaturmaximum besitzt.

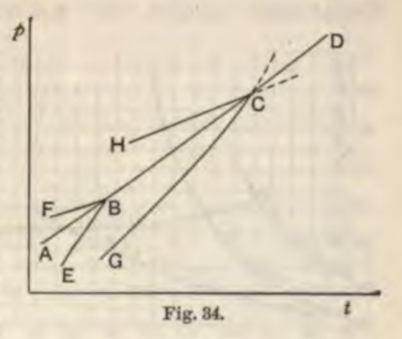


Fig. 34.

Der Dampfdruck der verschiedenen Systeme von Natriumsulfat und Wasser kann am besten mit Hilfe des Diagramms in Fig. 34[5]) studiert werden. *ABCD* ist die Dampfdruckkurve der gesättigten Lösung des wasserfreien Natriumsulfats. *GC* ist die Dampfdruckkurve von Dekahydrat + wasserfreies Salz, die, wie wir gesehen haben, die Kurve *ABCD* bei der Umwandlungstemperatur 32,6°, schneidet. Da bei diesem Punkt die Lösung sowohl in bezug auf das wasserfreie Salz als auch in bezug auf das Dekahydrat gesättigt ist, so muß die Dampfdruckkurve der gesättigten Lösung des letzteren ebenfalls durch den Punkt *C*

[1]) VAN'T HOFF u. VAN DEVENTER, Zeitschr. phys. Chem. 1887, 1, 185. Vgl. COHEN, daselbst, 1894, **14**, 88.

[2]) DEBRAY, Compt. rend. 1868, **66**, 194.

[3]) RICHARDS, Zeitschr. phys. Chem. 1898, **26**, 690. RICHARDS u. CHURCHILL geben daselbst 1899, **28**, 313; 1903, **43**, 465 eine Zusammenstellung anderer Salzhydrate mit Umwandlungspunkten von 20° bis 78°, die zu demselben Zwecke verwendet werden können.

[4]) Zeitschr. phys. Chem. 1903, **46**, 818.

[5]) VAN'T HOFF, Vorlesungen über theoret. u. phys. Chem. I, 61.

gehen[1]). Da bei Temperaturen unter diesem Punkt die Löslichkeit des Dekahydrats geringer ist als die des wasserfreien Salzes, so muß der Dampfdruck der Lösung nach dem BABO-WÜLLNERschen Gesetz (S. 78) höher sein als derjenige der Lösung des wasserfreien Salzes. Daß dies der Fall ist, ist auch experimentell nachgewiesen worden (Kurve *HC*).

Im Zusammenhang mit dem Dampfdruck der gesättigten Lösungen des wasserfreien Salzes und des Dekahydrats muß auf eine auffallende Abweichung von dem Verhalten eines Systems aus einer Komponente hingewiesen werden, in welchem eine Dampfphase vorhanden war (S. 19). In diesem Falle war der Dampfdruck des stabileren Systems immer niedriger als derjenige des weniger stabilen. Im vorliegenden Falle dagegen ist dies nicht der Fall. Wir wissen bereits, daß bei Temperaturen unter 32,5° das System Dekahydrat-Lösung-Dampf stabiler ist als das System wasserfreies Salz-Lösung-Dampf, aber der Dampfdruck des letzteren Systems ist, wie gesagt, niedriger als der des ersteren. Bei Temperaturen oberhalb des Umwandlungspunktes ist der Dampfdruck der gesättigten Lösung des Dekahydrats niedriger als derjenige der gesättigten Lösung des wasserfreien Salzes.

Dieses Verhalten beruht auf dem Umstand, daß die weniger stabile Form die löslichere ist, und daß die Verminderung des Dampfdruckes mit der Menge des gelösten Salzes zunimmt.

Für das Heptahydrat des Natriumsulfats gilt dieselbe Betrachtung wie für das Dekahydrat. Da bei 24° die vier Phasen Heptahydrat, wasserfreies Salz, Lösung, Dampf koexistieren können, so müssen die Dampfdruckkurven der Systeme Hydrat-wasserfreies Salz-Dampf (Kurve *EB*) und Hydrat-Lösung-Dampf (Kurve *FB*) die Dampfdruckkurve der gesättigten Lösung des wasserfreien Salzes bei der obigen Temperatur (in der Figur beim Punkt *B*) schneiden. Dieser Punkt bildet daher einen zweiten vierfachen Punkt, der aber metastabil ist.

Aus dem Diagramm ist auch zu ersehen, daß der Dissoziationsdruck des Heptahydrats höher ist als derjenige des Dekahydrats, obwohl das erstere Hydrat weniger Kristallwasser enthält als das letztere. Das System Heptahydrat-wasserfreies Salz-Dampf muß also in bezug auf das System Dekahydrat-wasserfreies Salz-Dampf metastabil sein und muß in das letztere System übergehen[2]). Ob eine Temperatur existiert, bei welcher sich die Dampfdruckkurven dieser beiden Systeme schneiden und unterhalb deren das Heptahydrat die stabilere Form wird, ist nicht bekannt.

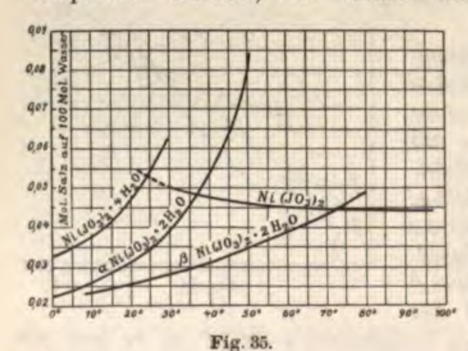


Fig. 35.

Das Natriumsulfat bildet nur ein stabiles Hydrat. Man kennt andere Salze, welche ein ähnliches Verhalten zeigen, und es ist daher zu erwarten, daß die Löslichkeitsbeziehungen durch ein ähnliches Diagramm dargestellt werden wie beim Natriumsulfat. Man hat in der Tat eine beträchtliche Anzahl solcher Fälle beobachtet[3]), und in einigen Fällen existiert mehr als ein metastabiles Hydrat. Dies ist z. B. beim Nickeljodat[4]) der Fall, dessen Löslichkeitskurven in Fig. 35 gegeben sind. Wie aus der Figur zu ersehen ist, findet Überschreitung statt,

[1]) COHEN, Zeitschr. phys. Chem. 1894, **14**, 90.

[2]) ZIZ, Schweiggers Journal, 1815, **15**, 166. Siehe OSTWALD, Lehrbuch, II, **2**, 717.

[3]) Siehe z. B. die Löslichkeitsbestimmungen, welche in den Wissenschaftl. Abhand. d. phys.-techn. Reichsanstalt, Bd. III oder in den Berichten für die Jahre 1897—1901 veröffentlicht worden sind, sowie die bereits erwähnten „Physikal.-chem. Tabellen" von LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFFER, 3. Aufl., S. 176 u. f.

[4]) MEUSSER, Ber. 1901, **34**, 2440.

nigen Fällen sind die Löslichkeitskurven weit über den Umwandlungs-aus verfolgt worden. Eins der schönsten Beispiele von Überschreilung ydraten und von langsamer Umwandlung der weniger stabilen Form in ere bilden die Hydrate von Calciumchromat[1]).

len vorhergehenden Fällen schneidet die Dissoziationsdruckkurve des igen Salzes die Dampfdruckkurve der gesättigten Lösung des wasser-zes. Es kann jedoch auch der Fall eintreten, daß die Dissoziations-e eines Hydrats nicht die Löslichkeitskurve des wasserfreien Salzes, liejenige eines niederen Hydrats schneidet. In diesem Falle gibt es ein stabiles Hydrat, von denen jedes seine Löslichkeitskurve hat, und ven schneiden sich bei der Temperatur des Umwandlungspunktes. Man schiedene Beispiele dieses Verhaltens, von denen wir die neuerdings n Löslichkeitsverhältnisse des Bariumacetats (Fig. 36) zur Erläuterung wollen[2]).

Temperaturen über 0° kann das Bariumacetat zwei stabile Hydrate n Trihydrat und ein Monohydrat. Die Löslichkeit des Trihydrats nimmt nder Temperatur sehr schnell zu und ist bis zu 26,1° bestimmt worden. raturen über 24,7° rihydrat in bezug Ionohydrat meta-bei dieser Tem-Löslichkeitskurve ren Hydrats die n schneidet. Dies die Umwandlungs-r für das Trihydrat Monohydrat. Auf chkeitskurve des folgt nun also des Monohydrats t ein deutliches der Löslichkeit bei 30°. Unter 24,7° ist das Monohydrat das weniger stabile Hydrat, aber lichkeit ist bis zu einer Temperatur von 22° bestimmt worden. Bei idet die Löslichkeitskurve des Monohydrats diejenige des wasserfreien d dies ist daher die Umwandlungstemperatur für das Monohydrat und rfreie Salz. Oberhalb dieser Temperatur ist das wasserfreie Salz die te Phase. Die Löslichkeitskurve desselben geht ebenfalls durch ein

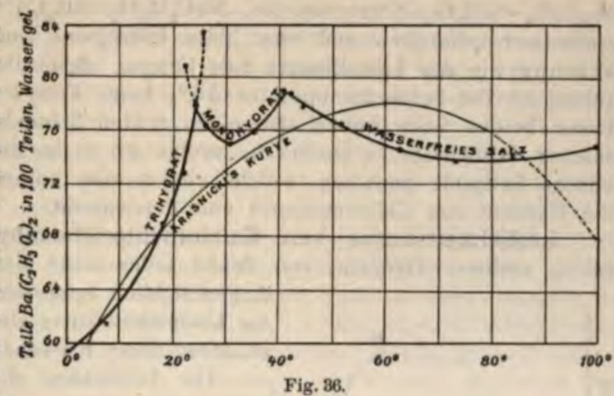


Fig. 36.

Diagramm der Löslichkeiten des Bariumacetats veranschaulicht nicht rt und Weise, wie die Löslichkeitskurven der verschiedenen stabilen ufeinander folgen, sondern es bietet auch noch von einem anderen nkt aus betrachtet großes Interesse. In Fig. 36 ist auch eine schwach e Kurve zu sehen, die in ihrem ganzen Verlauf kontinuierlich ist. ve gibt die Löslichkeit des Bariumacetats an, wie sie von KRASNICKI[3]) worden war. Da jedoch unter den Versuchsbedingungen drei verschie-Phasen existieren können, so ist es nach dem früher Gesagten (S. 69) ein-daß die verschiedenen Gleichgewichte zwischen Bariumacetat und Wasser h eine solche kontinuierliche Kurve angegeben werden können. nderer sehr wichtiger Punkt, auf den bei diesen Versuchen Rücksicht werden muß, ist der, daß bei den Löslichkeitsbestimmungen von

LIUS u. VON WROCHEM, Ber. 1900, 33, 3693.
LKER u. FYFFE, Jour. Chem. Soc. 1903, 83, 180.
natshefte, 1887, 8, 601.

Salzen, die Hydrate bilden können, nicht nur die Zusammensetzung der Lösung bestimmt werden muß, sondern daß es ebenso wichtig ist, die Zusammensetzung der festen Phase zu bestimmen, mit der sie in Berührung ist. Auch ist es angesichts des Umstandes, daß das Lösungsgleichgewicht in vielen Fällen verhältnismäßig langsam erreicht wird, notwendig, den Gleichgewichtspunkt dadurch festzustellen, daß man sich ihm nicht nur von höheren, sondern auch von niedrigeren Temperaturen her nähert, oder dadurch, daß man die Geschwindigkeit bestimmt, mit welcher der Gleichgewichtszustand erreicht wird. Dies läßt sich durch Wägen des gelösten Salzes oder durch Ermittelung der Dichte der Lösung von Zeit zu Zeit oder auch in anderer Weise ausführen.

2. Die entstehenden Verbindungen haben einen echten Schmelzpunkt.

In den Fällen, welche wir soeben betrachtet haben, sahen wir, daß viele Salzhydrate beim Erwärmen keine vollständige Schmelzung erlitten, sondern daß unter nur teilweiser Schmelzung ein fester Körper abgeschieden wurde, der aus einem niederen Hydrat oder aus dem wasserfreien Salz bestand. Es ist aber seit langer Zeit bekannt, daß gewisse kristallisierte Salzhydrate (z. B. Natriumthiosulfat, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, Natriumacetat, $NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$) vollständig in ihrem Kristallwasser schmelzen und eine klare Flüssigkeit von derselben Zusammensetzung wie das kristallisierte Salz liefern. Beim Pentahydrat des Natriumthiosulfats ist die Schmelztemperatur 56°, beim Trihydrat des Natriumacetats 58°. Diese beiden Salze haben also einen echten Schmelzpunkt. Um das Verhalten solcher Salzhydrate zu studieren, wollen wir nicht die genannten, sondern zwei andere Beispiele benutzen, welche eingehender untersucht worden sind, nämlich die Hydrate von Calciumchlorid und Ferrichlorid.

Löslichkeitskurve von Calciumchloridhexahydrat[1]. — Calciumchlorid bildet mehrere Hydrate, von denen jedes seine besondere Löslichkeit besitzt. Augenblicklich interessiert uns jedoch vorzugsweise die Löslichkeitskurve des Hexahydrats, weshalb wir zunächst diese Kurve diskutieren wollen.

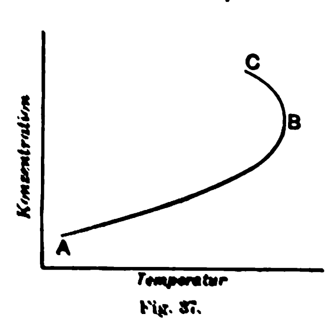


Fig. 37.

Die Löslichkeit dieses Salzes ist vom kryohydratischen Punkt, welcher bei —55° liegt, bis zum Schmelzpunkt des Salzes bestimmt worden[2]. Die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur zu, wie es aus den Ziffern der folgenden Tabelle, sowie aus der (schematischen) Kurve in Fig. 37 zu ersehen ist. In der Tabelle bezeichnen die Ziffern unter der Überschrift „Löslichkeit“ die Anzahl der Gramme $CaCl_2$, die in 100 g Wasser gelöst sind, die unter der Überschrift „Zusammensetzung“ die Anzahl der Gramm-Moleküle Wasser in der Lösung, welche auf ein Gramm-Molekül $CaCl_2$ kommen.

Was den ersten Teil der Kurve betrifft, so zeigt er den allgemeinen Typus der Löslichkeitskurve. In dem vorliegenden Falle ist die Löslichkeit so groß und nimmt mit steigender Temperatur so schnell zu, daß ein Punkt erreicht wird, bei welchem das Kristallwasser des Salzes allein schon zur vollständigen Lösung hinreicht. Diese Temperatur ist 30,2°, und da hier also die Zusammensetzung der Lösung dieselbe ist wie die des festen Salzes, nämlich ein Molekül $CaCl_2$ auf 6 Moleküle Wasser, so muß dieser Punkt der Schmelzpunkt des Hexahydrats sein. Bei diesem Punkt schmilzt das Hydrat oder erstarrt die Lösung ohne Temperaturänderung und ohne Änderung der Zusammensetzung.

[1] Die Gleichgewichte zwischen Calciumchlorid und Wasser sind sehr eingehend von Roozeboom untersucht worden Zeitschr. phys. Chem. 1889. 4. 31.

[2] Hammerl, Sitzungsber. Wien. Akad. 2. Abt. 1878. 78. 59; Roozeboom, Zeitschr. phys. Chem. 1889. 4. 31.

Löslichkeit von Calciumchloridhexahydrat.

Temperatur	Löslichkeit	Zusammensetzung
—55°	42,5	14,5
—25°	50,0	12,3
—10°	55,0	11,2
0°	59,5	10,37
10°	65,0	9,49
20°	74,5	8,28
25°	82,0	7,52
28,5°	90,5	6,81
29,5°	95,5	6,46
30,2°	102,7	6,00
29,6°	109,0	5,70
29,2°	112,8	5,41

Die Löslichkeitskurve des Calciumchloridhexahydrats unterscheidet sich aber von den bisher betrachteten Löslichkeitskurven wesentlich dadurch, daß sie einen rückläufigen Teil (in der Figur *BC*) besitzt. Das Calciumchloridhexahydrat zeigt also, wie aus der Figur zu ersehen ist, das eigentümliche und anfangs für unmöglich gehaltene Verhalten, daß es bei ein und derselben Temperatur mit zwei verschiedenen Lösungen im Gleichgewicht sein kann, von denen die eine mehr und die andere weniger Wasser enthält als das feste Hydrat. Für den ganzen Verlauf der Kurve *ABC* ist nämlich die feste Phase, die sich im Gleichgewicht mit der Lösung befindet, das Hexahydrat.

Dies Verhalten des Calciumchloridhexahydrats erscheint aber weniger auffallend, wenn man bedenkt, daß der Schmelzpunkt des Hydrats ebenso wie der Schmelzpunkt anderer Substanzen durch Hinzufügen einer zweiten Substanz erniedrigt wird. Wenn daher zu dem Hydrat bei seinem Schmelzpunkt Wasser hinzugefügt wird, so wird die Temperatur, bei welcher das feste Hydrat mit der flüssigen Phase (der Lösung) im Gleichgewicht ist, erniedrigt, oder wenn anderseits zu dem Hydrat bei seinem Schmelzpunkt wasserfreies Calciumchlorid hinzugefügt wird (oder, was dasselbe ist, wenn der Lösung Wasser entzogen wird), so wird die Temperatur, bei welcher das Hydrat mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht ist, ebenfalls erniedrigt, d. h. das Hydrat erstarrt oder schmilzt dann bei niedrigerer Temperatur. Im ersteren Falle ist das Hydrat im Gleichgewicht mit einer Lösung, die mehr Wasser enthält, im letzteren Falle mit einer Lösung, die weniger Wasser enthält als das Hydrat selbst.

Es wurde bereits früher darauf hingewiesen (S. 69), daß die Löslichkeitskurve (im allgemeinen die Gleichgewichtskurve) kontinuierlich ist, solange die feste Phase unverändert bleibt. Es ist daher zu erwarten, daß die Kurve *ABC* kontinuierlich ist. Früher wurde jedoch von einigen Forschern angenommen, daß die Kurve nicht kontinuierlich sei, sondern daß der Schmelzpunkt der Durchschnittspunkt zweier Kurven, einer Löslichkeitskurve und einer Schmelzkurve sei. Die älteren Löslichkeitsbestimmungen genügten allerdings nicht, dies endgültig zu entscheiden, allein durch neuere Untersuchungen ist es außer Zweifel gestellt, daß die Kurve kontinuierlich ist und keinen Knick aufweist[1]).

[1]) LIDBURY, Zeitschr. phys. Chem. 1902, **39**, 453. Die Krümmung beim Schmelzpunkt ist um so größer, je mehr die Verbindung im flüssigen Zustand in ihre Bestandteile dissoziiert ist. Wenn die Verbindung sogar schon in der Dampfphase vollständig undissoziiert ist, so schneiden sich die beiden Zweige der Kurve. Je geringer daher der Grad der Dissoziation ist, desto schärfer ist die Biegung. (Siehe STORTENBEKER, Zeitschr. phys. Chem. 1892, **10**, 194.) Es liegen auch bereits Versuche vor, aus dem Grade der Abplattung der Kurve bei *B* den Grad der Dissoziation der Substanz im geschmolzenen Zustand zu berechnen (KREMANN, Akad. Wiss. Wien. Sitz.-Ber. 1904, **113**, 26, 809. Zeitschr. f. Elektrochem. 1906, **12**, 259. Siehe aber ROOZEBOOM und ATEN, Zeitschr. phys. Chem. 1905, **53**, 449. VAN LAAR, Sechs Vorträge über das Thermodynamische Potential. 1906, S. 7—11.

Die Gleichgewichte zwischen Calciumchlorid und Wasser sind hauptsächlich deshalb diskutiert worden, um die Aufmerksamkeit auf die Form der Löslichkeitskurve von Salzhydraten zu lenken, welche einen echten Schmelzpunkt besitzen. Der Vollständigkeit halber sollen aber auch die anderen Systeme erwähnt werden, welche diese beiden Komponenten bilden können.

Außer dem Hexahydrat, dessen Löslichkeitskurve bereits beschrieben worden ist, kann das Calciumchlorid noch in zwei anderen Formen kristallisieren, von

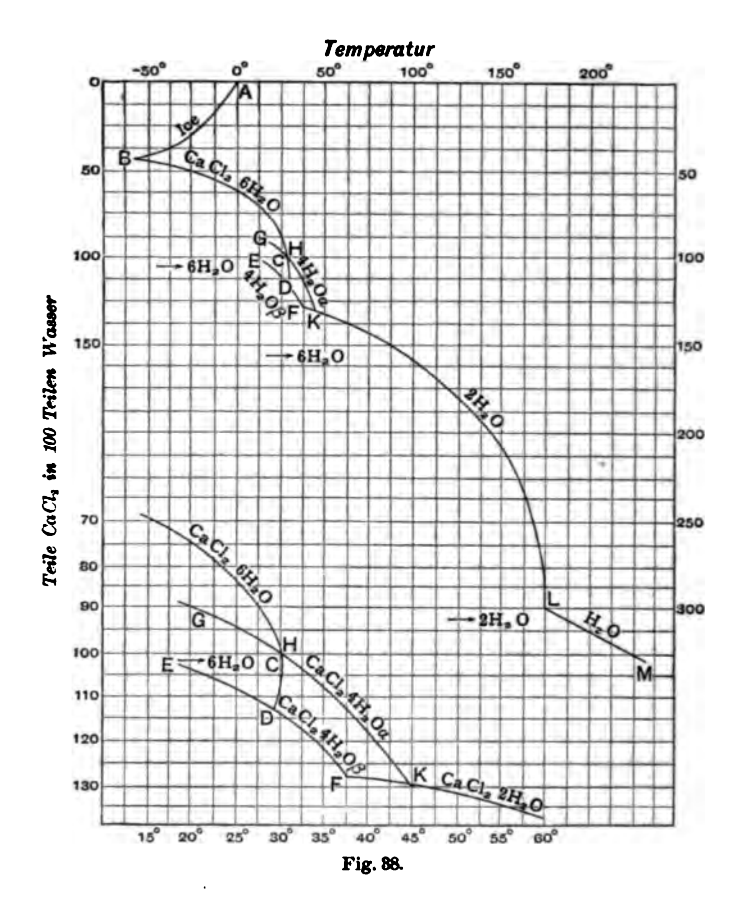


Fig. 38.

denen jede vier Moleküle Kristallwasser enthält. Sie werden als α-Tetrahydrat und β-Tetrahydrat unterschieden. Außerdem sind noch zwei andere Hydrate, ein Dihydrat und ein Monohydrat, bekannt. Die Löslichkeitskurven dieser verschiedenen Hydrate sind in Fig. 38 gegeben.

Wenn man die Löslichkeitskurve des Hexahydrats von der gewöhnlichen Temperatur aufwärts verfolgt, so findet man, daß sie bei der Temperatur von 29,8°, die mit H bezeichnet ist, die Löslichkeitskurve des α-Tetrahydrats schneidet. Dieser Punkt ist daher ein vierfacher Punkt, bei welchem vier Phasen, Hexahydrat, α-Tetrahydrat, Lösung und Dampf, koexistieren können. Er ist auch der Umwandlungspunkt für diese beiden Hydrate. Da bei Temperaturen über 29,8° das α-Tetrahydrat die stabile Form ist, so ergibt sich aus den oben (S. 91) gegebenen Zahlen, sowie aus Fig. 38, daß der Teil der Löslichkeitskurve des Hexahydrats, welcher über dieser Temperatur liegt, metastabile Gleichgewichte repräsentiert. Die Erreichung des metastabilen Schmelzpunktes des Hexahydrats wird also durch Überschreitung ermöglicht. Beim Übergangspunkt,

⁰, ist die Löslichkeit des Hexahydrats und des α-Tetrahydrats 100,6 Teile l_2 in 100 Teilen Wasser.

Der rückläufige Teil der Löslichkeitskurve des Hexahydrats erstreckt sich nur unter den Schmelzpunkt des Hydrats. Bei 29,2° scheiden sich Kristalle eines :n Hydrats, des β-Hydrats, aus, und die Lösung, welche jetzt 112,8 Teile l_2 auf 100 Teile Wasser enthält, ist in bezug auf die beiden Hydrate ge-gt. Die Löslichkeitskurve *EDF* des β-Hydrats repräsentiert in ihrer ganzen dehnung metastabile Gleichgewichte. Die obere Grenze der Löslichkeits-e des β-Tetrahydrats wird bei 38,4° (*F*), dem Durchschnittspunkt mit der ve für das Dihydrat erreicht.

Über 29,8° ist das stabile Hydrat das α-Tetrahydrat, und seine Löslichkeits-e erstreckt sich bis 45,3° (*K*), bei welcher Temperatur sie die Löslichkeits-e des Dihydrats schneidet. Die Kurve des letzteren Hydrats erstreckt sich bis ,5° (*L*), und auf sie folgt die Kurve für das Monohydrat. Die Löslichkeitskurve wasserfreien Salzes beginnt erst bei einer Temperatur von ungefähr 260°. Das e Diagramm bildet also eine Aufeinanderfolge von stabilen Hydraten, einem ıstabilen Schmelzpunkt und einer rückläufigen Löslichkeitskurve. (In der :n unteren Ecke der Fig. 38 findet sich der Verlauf der Kurven in der end der letzteren etwas vergrößert nochmals abgebildet.)

Druck-Temperaturdiagramm. — Das vollständige Studium der Gleich-chte zwischen den beiden Komponenten Calciumchlorid und Wasser würde Diskussion des Dampfdruckes der verschiedenen Systeme und seiner Ände- mit der Temperatur erfordern. Für unseren gegenwärtigen Zweck würde ch eine solche Diskussion keinen großen Wert haben und sie soll daher rbleiben. Es würden im allgemeinen dieselben Beziehungen gefunden werden beim Natriumsulfat (S. 86), nur würde der gekrümmte Teil der Löslichkeits-e des Hexahydrats durch einen ähnlichen gekrümmten Teil in der Druck-e repräsentiert werden[1]). Wie beim Natriumsulfat würden die Umwandlungs-:te der verschiedenen Hydrate durch Knicke in der Druckkurve angezeigt len. Endlich mag wieder auf die Verschiedenheit des Dissoziationsdruckes Hexahydrats hingewiesen werden, je nachdem es zum α- oder zum β-Tetra-at entwässert wird (S. 54).

Der indifferente Punkt. — Wir haben bereits gesehen, daß das Calcium-ridhexahydrat bei 30,2° vollständig in seinem Kristallwasser schmilzt, und wenn der Druck konstant gehalten wird, Zuführung oder Entziehung von me das vollständige Schmelzen oder Erstarren bewirkt, ohne daß die Tempe-: des Systems eine Änderung erleidet. Dieses Verhalten hat Ähnlichkeit mit Schmelzen einer einfachen Substanz wie Eis, aber es ist doch nicht genau elbe. Der Unterschied liegt darin, daß beim Hexahydrat der Austritt von pf aus der flüssigen Phase eine Änderung in der Zusammensetzung der eren bewirkt, weil das Calciumchlorid nicht flüchtig ist. Beim Eis ist dies rlich nicht der Fall.

Wir wollen jetzt aber annehmen, die Dampfphase sei abwesend und wir :n es mit dem Zweiphasensystem fest-Lösung zu tun. Dann ist das System, wei Komponenten vorhanden sind, bivariant. Für einen gegebenen Wert des :kes muß daher das System bei verschiedenen Temperaturen existieren ıen, was auch tatsächlich der Fall ist. Wenn aber die Zusammensetzung der igen Phase dieselbe wird wie die der festen, so verhält sich das System, wie wissen, wie ein univariantes, denn bei einem gegebenen Druck kann das :m fest-Lösung nur bei einer Temperatur existieren und eine Änderung der peratur bewirkt eine vollständige Umwandlung in der einen oder anderen Rich-. Die Veränderlichkeit des Systems ist also geringer geworden.

[1]) Siehe Roozeboom, Zeitschr. phys. Chem. **1889**, **4**, 31.

Dieses Verhalten wird vielleicht besser verstanden, wenn man sich erinnert, daß, weil die Zusammensetzung der beiden Phasen dieselbe ist, das System als aus einer Komponente bestehend betrachtet werden kann, ebenso wie das System $NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl$ als aus einer Komponente bestehend angesehen wurde, da der Dampf dieselbe Zusammensetzung wie die feste Substanz hatte (S. 9). Eine Komponente in zwei Phasen bildet aber ein univariantes System. Daher bildet Calciumchloridhexahydrat in Berührung mit Lösung von derselben Zusammensetzung ein univariantes System. Die Gleichgewichtstemperatur ändert sich jedoch mit dem Druck[1]). Wenn dieser konstant ist, so ist auch die Temperatur konstant.

Ein Punkt der beschriebenen Art, d. h. ein Punkt, welcher das eigentümliche Verhalten eines Systems aus zwei (oder mehr) Komponenten repräsentiert, in welchem die Zusammensetzung zweier Phasen identisch wird, wird als indifferenter Punkt[2]) bezeichnet, und man hat gefunden[3]), daß bei einem gegebenen Druck die Temperatur des indifferenten Punktes die höchste oder niedrigste Temperatur ist, die bei diesem Druck möglich ist[4]) (vgl. kritische Lösungstemperatur). Bei einem solchen Punkt verliert ein System einen Freiheitsgrad oder es verhält sich wie ein System der nächst niederen Ordnung.

Die Ferrichloridhydrate. — Ein besseres Beispiel für die Bildung von Verbindungen, die einen echten Schmelzpunkt besitzen, und für die Existenz von rückläufigen Löslichkeitskurven bieten die Hydrate des Ferrichlorids. Diese besitzen nicht nur echte Schmelzpunkte, sondern diese Schmelzpunkte sind auch stabil. Eine ganz kurze Beschreibung der betreffenden Beziehungen wird genügen[5]).

Fig. 39.

Ferrichlorid kann nicht weniger als vier stabile Hydrate bilden, $Fe_2Cl_6 \cdot 12\,H_2O$; $Fe_2Cl_6 \cdot 7\,H_2O$; $Fe_2Cl_6 \cdot 5\,H_2O$ und $Fe_2Cl_6 \cdot 4\,H_2O$, und jedes dieser Hydrate besitzt einen echten stabilen Schmelzpunkt. Die Analogie mit dem Verhalten von Calciumchlorid läßt daher vermuten, daß die Löslichkeitskurven dieser verschiedenen Hydrate eine Anzahl Temperaturmaxima aufweisen, wobei die Punkte der Temperaturmaxima Systeme repräsentieren, in denen die Zusammensetzung der festen und der flüssigen Phasen dieselbe ist. Eine graphische Darstellung der Löslichkeitsverhältnisse ist in Fig. 39 gegeben, und die Zusammensetzung der verschiedenen gesättigten Lösungen, welche entstehen können, ist in der folgenden Tabelle gegeben. Die Zusammensetzung ist in Molekülen von Fe_2Cl_6 auf 100 Moleküle Wasser ausgedrückt. Die fett gedruckten Zahlen bedeuten die Umwandlungspunkte und Schmelzpunkte.

---

[1]) TAMMANN, Wied. Ann. 1899, **68**, 577.

[2]) DUHEM, Jour. Phys. Chem. 1898, **2**, 31.

[3]) GIBBS, Trans. Conn. Acad. **3**, 155; SAUREL, Jour. Phys. Chem. 1901, **5**, 35.

[4]) Beim Schmelzen einer Verbindung von zwei Komponenten unter Bildung einer flüssigen Phase von derselben Zusammensetzung ist die Temperatur ein Maximum; bei flüssigen Gemischen von konstantem Siedepunkt kann die Temperatur ein Minimum sein (S. 65).

[5]) ROOZEBOOM, Zeitschr. phys. Chem. 1892, **10**, 477. Die Formel des Ferrichlorids ist verdoppelt worden, um Brüche in den Zahlen für das Kristallwasser zu vermeiden.

usammenfassung der gesättigten Lösungen von Ferrichlorid und seinen Hydraten.

(Die Überschriften der einzelnen Tabellen bezeichnen die feste Phase.)

Eis

eratur	Zusammensetzung
5°	**±2,75**
10°	2,37
7,5°	1,90
0,5°	1,64
10°	1,00
0°	0

$Fe_2Cl_6 \cdot 12\,H_2O$

Temperatur	Zusammensetzung
−55°	**±2,75**
−41°	2,81
−27°	2,98
0°	4,13
10°	4,54
20°	5,10
30°	5,93
35°	6,78
36,5°	7,93
37°	**8,33**
36°	9,29
33°	10,45
30°	11,20
27,4°	**12,15**
20°	12,83
10°	13,20
8°	13,70

$Fe_2Cl_6 \cdot 7\,H_2O$

Temperatur	Zusammensetzung
20°	11,35
27,4°	**12,15**
32°	13,55
32,5°	**14,29**
30°	**15,12**
25°	15,54

$Fe_2Cl_6 \cdot 5\,H_2O$

eratur	Zusammensetzung
2°	12,87
0°	13,95
7°	14,85
0°	**15,12**
5°	15,64
0°	17,50
5°	19,15
6°	**20,00**
5°	**20,32**

Fe_2Cl_6 (wasserfrei)

Temperatur	Zusammensetzung
66°	**29,20**
70°	29,42
75°	28,92
80°	29,20
100°	29,75

$Fe_2Cl_6 \cdot 4\,H_2O$

Temperatur	Zusammensetzung
50°	19,96
55°	**20,32**
60°	20,70
69°	21,53
72,5°	23,35
73,5°	**25,00**
72,5°	26,15
70°	27,90
66°	**29,20**

er unterste Teil der Kurve, *AB*, repräsentiert die Gleichgewichte zwischen nd Lösungen, welche Ferrichlorid enthalten. Sie repräsentiert, mit anderen n, die Erniedrigung des Schmelzpunktes von Eis durch Hinzufügung von hlorid. Bei *B* (−55°) wird der kryohydratische Punkt (S. 73) erreicht, bei em die Lösung mit Eis und Ferrichloriddodekahydrat im Gleichgewicht ist. olcher Punkt repräsentiert, wie bereits gezeigt wurde, ein invariantes System, ie flüssige Phase erstarrt daher zu einem Gemisch von Eis und Hydrat, daß sich die Temperatur ändert. Wenn Wärme zugeführt wird, so schmilzt nd das System geht auf die Kurve *BCDN*, die Löslichkeitskurve des Dekas, über. Bei *C* (37°), dem Punkt des Temperaturmaximums, schmilzt das t vollständig. Der rückläufige Teil dieser Kurve kann rückwärts bis zu Temperatur von 8° verfolgt werden, aber unter 27,4° (*D*) sind diese Lösungen zug auf das Heptahydrat übersättigt. Der Punkt *D* ist der eutektische

Punkt für das Dodekahydrat und das Heptahydrat. Die Kurve *DEF* ist die Löslichkeitskurve des Heptahydrats, und *E* ist sein Schmelzpunkt, 32,5°. Bei weiterer Vermehrung der Menge des Ferrichlorids sinkt die Gleichgewichtstemperatur, bis bei *F* (30°) ein zweiter eutektischer Punkt erreicht wird, bei welchem das Heptahydrat und das Pentahydrat mit der Lösung koexistieren können. Dann folgen die Löslichkeitskurven für das Pentahydrat, das Tetrahydrat und das wasserfreie Salz. *G* (56°) ist der Schmelzpunkt des ersteren Hydrats, *T* (73,5°) der Schmelzpunkt des letzteren. *H* und *K*, die Punkte, in denen sich die Kurven schneiden, sind eutektische Punkte. Die Temperatur des ersteren ist 55°, die des letzteren 66°. Die punktierten Teile der Kurven repräsentieren metastabile Gleichgewichte.

Man erhält, wie aus der Figur zu ersehen ist, eine bemerkenswerte Reihe von Löslichkeitskurven, deren jede ein Temperaturmaximum durchläuft und die sich wie „Girlanden" aneinanderreihen. Rechts von der Kurvenreihe repräsentiert die Figur ungesättigte, links übersättigte Lösungen.

Wenn eine ungesättigte Lösung, deren Zusammensetzung durch einen Punkt in dem Feld rechts von den Löslichkeitskurven gegeben ist, abgekühlt wird, so wird der Erfolg verschieden sein, je nachdem die Zusammensetzung der Lösung einem kryohydratischen Punkt, einem Schmelzpunkt oder einem zwischenliegenden Punkt entspricht. Wenn z. B. eine dem Punkt x_1 entsprechende Lösung abgekühlt wird, so bleibt die Zusammensetzung, wie durch die punktierte horizontale Linie angedeutet ist, unverändert, bis der Punkt *D* erreicht wird. Bei diesem Punkt scheiden sich das Dodekahydrat und das Heptahydrat nebeneinander aus und die Flüssigkeit erstarrt schließlich vollständig zu einem Gemisch oder einem „Konglomerat" dieser beiden Hydrate. Dabei bleibt die Temperatur des Systems konstant, bis vollständige Erstarrung eingetreten ist. Wenn anderseits eine Lösung von der Zusammensetzung x_3 abgekühlt wird, so entsteht Ferrichloriddodekahydrat, wenn die Temperatur bis auf den durch *C* repräsentierten Wert gefallen ist, und die Lösung erstarrt vollständig unter Bildung dieses einen Hydrats ohne Temperaturänderung. In diesen beiden Fällen wird also ein Punkt erreicht, bei welchem vollständiges Erstarren ohne Änderung der Temperatur eintritt.

Etwas anderes tritt aber ein, wenn die Zusammensetzung einem zwischenliegenden Punkt, z. B. x_2 oder x_4 entspricht. Im ersteren Fall scheidet sich anfangs nur das Dodekahydrat aus, aber bei weiterer Wärmeentziehung fällt die Temperatur, die Lösung wird infolge der Ausscheidung des Hydrats relativ reicher an Ferrichlorid, und schließlich wird der eutektische Punkt erreicht, bei welchem vollständige Erstarrung eintritt. Ähnlich verhält sich die zweite Lösung. Zunächst entsteht nur Ferrichloriddodekahydrat, die Temperatur fällt nach und nach und die Zusammensetzung der Lösung folgt der Kurve *CB*, bis der kryohydratische Punkt *B* erreicht wird und das Ganze zu einem Konglomerat von Eis und Dodekahydrat erstarrt.

Überschreitung. — Nicht nur der obere Zweig der Löslichkeitskurve des Dodekahydrats kann rückwärts bis zu einer Temperatur von 8° oder ungefähr 19° unter die Umwandlungstemperatur zum Heptahydrat verfolgt werden, sondern auch beim Heptahydrat und beim Pentahydrat hat man eine Überschreitung beobachtet. Ja die Löslichkeitskurve des letzteren Hydrats hat man abwärts bis zu ihrem Durchschnittspunkt mit der Kurve für das Dodekahydrat verfolgt. Dieser in Fig. 39 mit *M* bezeichnete Durchschnittspunkt liegt bei einer Temperatur von ungefähr 15°, und bei dieser Temperatur können daher die beiden festen Phasen Dodekahydrat und Pentahydrat koexistieren, so daß *M* ein eutektischer Punkt für das Dodekahydrat und das Pentahydrat ist. Er ist aber ein metastabiler eutektischer Punkt, da er in dem Gebiet der Übersättigung in bezug auf das Heptahydrat liegt, und er kann nur deshalb realisiert werden, weil das letztere Hydrat nicht leicht entsteht.

Verdampfung von Lösungen bei konstanter Temperatur. — Wenn man verdünnte Lösungen von Ferrichlorid bei konstanter Temperatur verdampft, so beobachtet man eine bemerkenswerte Reihe von Veränderungen, die aber mit Hilfe von Fig. 40 zu verstehen sind. Wir wollen annehmen, eine ungesättigte Lösung, deren Zusammensetzung durch den Punkt x_1 angegeben wird, werde bei einer Temperatur von ungefähr 17°—18° verdampft. Während Wasser entweicht, folgt die Zusammensetzung der Lösung der senkrechten punktierten Linie konstanter Temperatur, bis sich an dem Punkt, wo sie die Kurve *BC* schneidet, das feste Hydrat $Fe_2Cl_6 \cdot 12\,H_2O$ ausscheidet. Bei fortgesetzter Wasserentziehung muß sich (damit die Lösung gesättigt bleibt) das Hydrat ausscheiden, bis schließlich die Lösung zum Hydrat eintrocknet. Wenn die Entwässerung fortschreitet, so kann das Heptahydrat entstehen, und das Dodekahydrat geht schließlich in das Heptahydrat und dieses in das Pentahydrat über.

Allein das Heptahydrat entsteht nicht immer durch die Entwässerung des Dodekahydrats, und das Verhalten beim Verdampfen ist daher auf den ersten Blick nicht leicht zu verstehen. Nachdem die Lösung in der beschriebenen Weise zum Dodekahydrat eingetrocknet ist, hat die weitere Entfernung von Wasser Verflüssigung zur Folge, und das System wird jetzt durch den Durchschnittspunkt bei *a* repräsentiert. Bei diesem Punkt ist das feste Hydrat im Gleichgewicht mit einer Lösung, welche relativ mehr Ferrichlorid enthält. Wenn daher die Verdampfung fortschreitet, so muß das feste Hydrat in Lösung gehen, damit die Zusammensetzung der letzteren unverändert bleibt, so daß man schließlich wieder eine Flüssigkeit erhält. Eine ganz geringe weitere Entwässerung bringt die Lösung in den durch *b* repräsentierten Zustand, bei welchem das feste Pentahydrat entsteht. Die Lösung verschwindet also schließlich und läßt dieses Hydrat allein zurück.

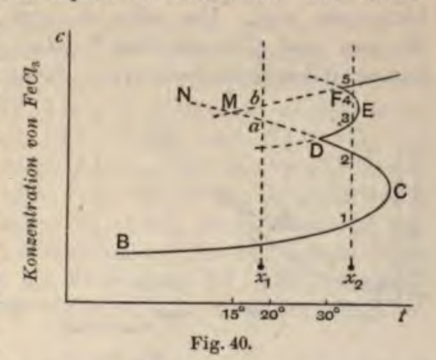


Fig. 40.

Noch schwerer würden ohne Zuhilfenahme der Kurven in Fig. 39 und 40 die Erscheinungen zu verstehen sein, welche man beobachten würde, wenn man die Verdampfung bei einer Temperatur von ungefähr 31°—32° ausführte. Die Zusammensetzung der verschiedenen Lösungen, welche entstehen, wird durch die Vertikale x_2 1 2 3 4 5 angegeben. Verdampfung bewirkt zunächst die Ausscheidung des Dodekahydrats und dann vollständiges Verschwinden der flüssigen Phase. Dann tritt Verflüssigung ein, und das System wird jetzt durch den Punkt 2 repräsentiert. In diesem Zustand bleibt es, bis das feste Hydrat verschwunden ist. Sodann wird das Heptahydrat ausgeschieden werden (Punkt 3) und die flüssige Phase wird verschwinden. Weitere Entwässerung wird wieder Verflüssigung bewirken, und die Konzentration der Lösung wird durch den Punkt 4 dargestellt werden. Das Heptahydrat wird schließlich bei weiterer Entwässerung auch unter Verflüssigung verschwinden, dann wird sich das Pentahydrat ausscheiden und die Flüssigkeit wird wieder vollständig erstarren. Beim Verdampfen einer Lösung von der Zusammensetzung x_2 wird man also die folgende Reihe von Erscheinungen beobachten: Erstarren zum Dodekahydrat, Schmelzen, Erstarren zum Heptahydrat, Schmelzen, Erstarren zum Pentahydrat[1]).

Uneinengbare Lösungen. — Wenn eine gesättigte Lösung in Berührung mit zwei Hydraten oder mit einem Hydrat und wasserfreiem Salz erwärmt wird, so wird die Temperatur und die Zusammensetzung der Lösung natürlich so lange

[1]) Roozeboom, Zeitschr. phys. Chem. 1892, **10**, 477; vgl. Dietz u. Mylius, Zeitschr. anorgan. Chem. 1905, **44**, 209.

unverändert bleiben, als die beiden festen Phasen anwesend sind, da ein so System invariant ist. Außerdem wird aber auch die Menge der Lösung verändert bleiben, da das Wasser, welches verdampft, durch das höhere H ergänzt wird. Dieselbe Erscheinung wird auch bei kryohydratischen Punkten obachtet, wenn Eis eine feste Phase ist. Solange dieses anwesend ist, wird dampfung von Schmelzen des Eises begleitet sein und die Menge der Lö wird konstant bleiben. Derartige Lösungen werden uneinengbar genannt

Beispiel. — Um die Anwendung der Prinzipien der Phasenregel auf Studium von Systemen zu erläutern, die aus einer flüchtigen und einer n flüchtigen Komponente bestehen, soll das Verhalten von Schwefeldioxyd und Ka jodid kurz beschrieben werden, welches neuerdings untersucht worden ist. Nach man gefunden hatte[2]), daß flüssiges Schwefeldioxyd die Eigenschaft hat, Ka jodid zu lösen und daß die so erhaltenen Lösungen gewisse Eigentümlichk in ihrem Verhalten zeigen, entstand die Frage, ob Verbindungen von Schw dioxyd und Kaliumjodid entstehen oder nicht, und wenn ja, welches diese bindungen sind. Um eine Antwort auf diese Frage zu finden, unterna WALDEN und CENTNERSZWER[3]) eine eingehende Untersuchung der Löslich kurven (Gleichgewichtskurven) dieser beiden Komponenten. Die Untersu erstreckte sich vom Ge punkt bis zum kriti Punkt des Schwefeldi und die Ergebnisse selben sind in Fig. 41 matisch dargestellt. Al frierpunkt (*A*) des r Schwefeldioxyds w —72,7° gefunden. F fügung von Kaliumjod niedrigte den Gefrier

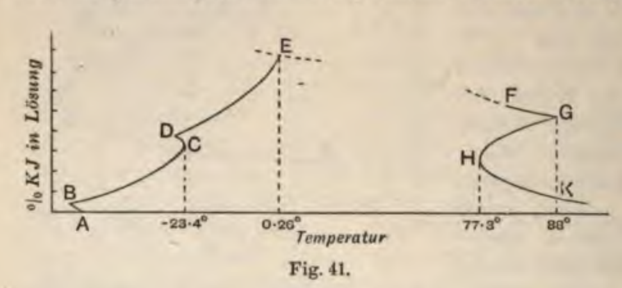


Fig. 41.

allein das erreichte Maximum der Erniedrigung war sehr gering und wurd reicht, wenn die Konzentration des Kaliumjodids in der Lösung nur 0,33 Prozent betrug. Über diesen Punkt hinaus war eine Zunahme der Konzent des Jodids von einer Erhöhung des Gefrierpunktes begleitet. Die Änderun Gefrierpunktes mit der Konzentration wird durch die Kurve *BC* dargestellt. feste Substanz, welche sich aus den durch *BC* repräsentierten Lösungen auss war ein glänzender gelber kristallinischer Stoff. Beim Punkt *C* (—23,4°) das Temperaturmaximum erreicht, und wenn die Konzentration des Kalium kontinuierlich erhöht wurde, so fiel die Gleichgewichtstemperatur zuerst und dann langsam, bis bei +0,26° (*E*) ein zweites Temperaturmaximum regi wurde. Beim Passieren des Punktes *D* war die feste Phase, die aus der L abgeschieden wurde, eine rote kristallinische Substanz. Wenn dem S Schwefeldioxyd entzogen wurde, so wurde die Lösung trübe und die Temp blieb konstant. Bei diesem Punkt wurde die Untersuchung abgebrochen u Aufmerksamkeit wurde dann auf die Gleichgewichte bei höheren Temper gerichtet.

Wenn eine Lösung von Jodkalium in flüssigem Schwefeldioxyd, die Kaliumjodid enthielt, erwärmt wurde, so wurde bei einer Temperatur von festes Kaliumjodid ausgeschieden. Lösungen, die mehr als ungefähr 3% enthielten, trennten sich beim Erwärmen in zwei Schichten, und die Temp bei welcher die Flüssigkeit heterogen wurde, fiel, wenn die Konzentration wurde. Ein Temperaturminimum wurde mit Lösungen erhalten, die 12% K

[1]) MEYERHOFFER, Ber. 1897, **30**, 1810.
[2]) WALDEN, Ber. 1899, **32**, 2863.
[3]) Zeitschr. phys. Chem. 1903, **42**, 432.

did enthielten. Anderseits schieden Lösungen, die 30,9% Jodid enthielten, eim Erwärmen Kaliumjodid aus. In einer Lösung dagegen, welche 24,5% Salz nthielt, bildeten sich zuerst bei 89,3° zwei Schichten, und dann wurde beim bkühlen feste Substanz ausgeschieden und eine der beiden flüssigen Schichten erschwand.

Dies sind im wesentlichen die Versuchsresultate. Ihre Deutung im Lichte er Phasenregel ist die folgende:

Die Kurve *AB* ist die Gefrierpunktskurve von festem Schwefeldioxyd in Beührung mit Lösungen von Kaliumjodid. *BCD* ist die Löslichkeitskurve der elben kristallinischen Substanz, die von den Lösungen ausgeschieden wird. Das 'emperaturmaximum *C* ist der Schmelzpunkt dieser gelben Substanz, und die usammensetzung der letzteren muß dieselbe sein wie die der Lösung bei diesem unkt (S. 90). Diese entsprach aber der Formel $KJ \cdot 14\,SO_2$. Daher ist *B* der utektische Punkt, bei welchem festes Schwefeldioxyd und die Verbindung KJ, $4\,SO_2$ im Gleichgewicht mit Lösung und Dampf existieren können. Die Kurve *)E* ist die Löslichkeitskurve der roten kristallinischen Substanz, und der Punkt *E*, ei welchem die Zusammensetzung der Lösung und der festen Substanz dieselbe t, ist der Schmelzpunkt der festen Substanz. Für die Zusammensetzung dieser ubstanz ergab sich hiernach die Formel $KJ \cdot 4\,SO_2$ [1]). Daher ist *D* der eutekische Punkt, bei welchem die Verbindungen $KJ \cdot 14\,SO_2$ und $KJ \cdot 4\,SO_2$ mit ösung und Dampf im Gleichgewicht existieren können. Die Kurve *DE* besitzt einen rückläufigen Teil, im Gegenteil, wenn versucht wurde, konzentriertere ösungen im Gleichgewicht mit der Verbindung $KJ \cdot 4\,SO_2$ zu erhalten, so entand eine neue feste Phase (wahrscheinlich Kaliumjodid). Da bei diesem Punkt er Phasen im Gleichgewicht sind, nämlich die Verbindung $KJ \cdot 4\,SO_2$, Kaliumdid, Lösung und Dampf, so ist das System invariant. *E* ist daher der Umandlungspunkt für $KJ \cdot 4\,SO_2$ und KJ.

Für höhere Temperaturen ist *FG* die Löslichkeitskurve von Jodkalium in chwefeldioxyd. Bei *G* entstehen zwei flüssige Phasen und das System wird aher invariant (vgl. S. 76). Die Kurve *GHK* ist die Löslichkeitskurve für zwei ilweise mischbare Flüssigkeiten, und da bei Erniedrigung der Temperatur vollommene Mischbarkeit eintritt, so hat die Kurve Ähnlichkeit mit derjenigen für riäthylamin und Wasser (S. 99). *K* ist ebenfalls ein invarianter Punkt, bei welchem stes Kaliumjodid mit zwei flüssigen Phasen und Dampf im Gleichgewicht ist.

Die Untersuchung der Gleichgewichte zwischen Schwefeldioxyd und Kaliumdid führt also zu dem Ergebnis, daß diese beiden Komponenten die Verbindungen $J \cdot 14\,SO_2$ und $KJ \cdot 4\,SO_2$ bilden, und daß Lösungen, deren Zusammensetzung ischen denen durch die Punkte *G* und *K* angegebenen liegt, beim Erwärmen zwei Schichten zerfallen. Die Temperaturen und Konzentrationen der vediedenen charakteristischen Punkte sind die folgenden:

Punkt	Temperatur	Zusammensetzung der Lösung, Proz. KJ
A (Schmp. SO_2)	$-72,7°$	—
B (eutekt. Punkt). . . .	—	0,86
C (Schmp. $KJ \cdot 14\,SO_2$). .	$-23,4°$	17,63
E (Schmp. $KJ \cdot 4\,SO_2$) . .	$+0,26°$	39,33
G (KJ + 2 flüss. Phasen) .	(ungef.) 88°	24,0
H (krit. Lösungspunkt) . .	77,3°	12
K (KJ + 2 flüss. Phasen) .	(ungef.) 88°	2,7

[1]) Die Formel wurde auch durch Messung des Dampfdrucks bestätigt (vgl. S. 56).

Neuntes Kapitel.

Gleichgewichte zwischen zwei flüchtigen Komponenten.

Allgemeines. — In den beiden vorhergehenden Kapiteln war die Diskussion der Gleichgewichte zwischen zwei Komponenten gewissen Einschränkungen unterworfen. In diesem Kapitel wollen wir die Einschränkung, daß nur eine der Komponenten flüchtig ist, fallen lassen und das allgemeine Verhalten zweier flüchtiger[1]) Komponenten studieren, deren jede fähig ist, eine flüssige Lösung mit der anderen zu bilden. Die Beseitigung der früheren Einschränkung bewirkt jedoch, wie wir sehen werden, keine Änderung in dem allgemeinen Aussehen der Gleichgewichtskurven für Konzentration und Temperatur, sondern sie ändert nur etwas die Form des Druck-Temperaturdiagramms. Das letztere würde noch komplizierter werden, wenn nicht nur auf den Gesamtdruck, sondern auch auf die Partialdrucke der beiden Komponenten in der Dampfphase Rücksicht genommen würde. Diese Komplikation wollen wir jedoch von der folgenden Diskussion ausschließen[2]). In diesem Kapitel wollen wir die Systeme betrachten, welche von den beiden Komponenten Jod und Chlor oder von Schwefeldioxyd und Wasser gebildet werden.

Fig. 42.

Jod und Chlor. — Die durch die Untersuchungen von STORTENBECKER[3]) klassisch gewordenen Systeme, welche von Jod und Chlor gebildet werden, bieten ein sehr vollständiges Beispiel von Gleichgewichten in einem System aus zwei Komponenten. Wir wollen zunächst die Beziehungen zwischen Konzentration und Temperatur betrachten, und zwar mit Hilfe des beigefügten Diagramms, Fig. 42.

Konzentration-Temperaturdiagramm. — In diesem Diagramm sind die Temperaturen als Abszissen genommen, und die Zusammensetzung der Lösung, ausgedrückt in Atomen Chlor auf ein Atom Jod[4]), ist durch die Ordinaten dargestellt. *A* bedeutet den Schmelzpunkt des reinen Jods, 114⁰. Wenn Chlor zu

[1]) Obwohl im Grunde alle Substanzen bei einer bestimmten Temperatur ohne Zweifel in gewissem Grade, wenn auch häufig unmerklich, flüchtig sind, wird hier noch besonders angenommen, daß die Substanzen bei der Versuchstemperatur merklich flüchtig sind.

[2]) Wegen einer allgemeinen Diskussion der Partialdrucke in einem System aus zwei Komponenten vgl. BANCROFT, Jour. Phys. Chem. 1899, **3**, 1. Siehe auch KUENEN, Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen in BREDIGs Handb. d. angew. physikal. Chemie, Bd. 4.

[3]) Zeitschr. phys. Chem. 1889, **3**, 11; Rec. trav. chim. Pays-Bas, 1888, **7**, 152.

[4]) Die Zusammensetzung einer Lösung wird symbolisch dargestellt, indem man eine doppelte Wellenlinie zwischen die Symbole der Komponenten setzt und die Anzahl der anwesenden Atome in der gewöhnlichen Weise angibt. So bezeichnet $J \approx Cl_x$ eine Lösung, welche auf ein Atom Jod x Atome Chlor enthält (ROOZEBOOM, Zeitschr. phys. Chem. 1888, **2**, 450).

m System hinzugefügt wird, so erhält man eine Lösung von Chlor in flüssigem d, und die Temperatur, bei welcher festes Jod im Gleichgewicht mit der ssigen Lösung ist, ist um so niedriger, je größer die Konzentration des Chlors . Wir erhalten daher die Kurve *ABF*, welche die Zusammensetzung der Lösung sdrückt, mit welcher festes Jod bei verschiedenen Temperaturen im Gleichwicht ist. Diese Kurve kann abwärts bis 0° verfolgt werden, aber unter 7,9°) repräsentiert sie metastabile Gleichgewichte. Bei *B* kann festes Jodmonolorid sich abscheiden, und wenn es anwesend ist, so wird das System invariant. ist daher ein vierfacher Punkt, bei welchem die vier Phasen Jod, Jodmonolorid, Lösung und Dampf koexistieren können. Weitere Wärmeentziehung bei esem Punkt führt daher zum vollständigen Erstarren der Lösung zu einem Gemisch er Konglomerat von Jod und Jodmonochlorid, und die Temperatur bleibt während s Prozesses konstant. *B* ist der eutektische Punkt für Jod und Jodmonochlorid.

Ebenso wie im Falle von wässerigen Salzlösungen bei Temperaturen über m kryohydratischen oder eutektischen Punkt zwei verschiedene Lösungen istieren können, eine im Gleichgewicht mit Eis und die andere im Gleichwicht mit dem Salz (oder dem Salzhydrat), so können auch in dem Falle von d und Chlor über dem eutektischen Punkt *B* bei derselben Temperatur ei Lösungen existieren, von denen die eine eine geringere Menge Chlor im eichgewicht mit festem Jod, die andere eine größere Menge Chlor im Gleichwicht mit festem Jodmonochlorid enthält. Die Zusammensetzung der letzteren ısung wird durch die Kurve *BCD* dargestellt. Wenn die Konzentration des ılors erhöht wird, so steigt die Temperatur, bei welcher Gleichgewicht zwischen stem Jodmonochlorid und Lösung herrscht, bis ein Punkt erreicht wird, bei elchem die Zusammensetzung der Lösung dieselbe ist wie diejenige des festen örpers. Bei diesem Punkt (*C*) schmilzt das reine Jodmonochlorid. Durch inzufügung einer der Komponenten wird die Schmelztemperatur erniedrigt, und an erhält, ähnlich wie bei $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$, eine kontinuierliche Kurve[1]), die einen ickläufigen Teil besitzt. Bei Temperaturen unter dem Schmelzpunkt kann also stes Jodmonochlorid mit zwei verschiedenen Lösungen im Gleichgewicht sein.

Der obere Teil dieser Kurve, *CD*, kann abwärts bis zu einer Temperatur on 22,7° verfolgt werden. Bei dieser Temperatur kann Jodtrichlorid auseschieden werden und man erhält einen zweiten vierfachen Punkt (*D*). Dies ist er eutektische Punkt für Jodmonochlorid und Jodtrichlorid.

Wenn Wärme zugeführt und die Menge des Chlors vermehrt wird, so verchwindet das Jodmonochlorid, und das System schreitet die Kurve *DE* entlang ort, welche die Zusammensetzung der Lösungen angibt, die mit festem Jodtrihlorid im Gleichgewicht sind. Die Konzentration des Chlors in der Lösung immt mit steigender Temperatur zu, bis beim Punkt *E*, wo die Lösung dieselbe usammensetzung wie die feste Substanz hat, wieder ein Temperaturmaximum rreicht wird. Das Jodtrichlorid schmilzt. Wenn die Konzentration des Chlors n der Lösung noch mehr gesteigert wird, so fällt die Gleichgewichtstemperatur nd man erhält eine ähnliche kontinuierliche Kurve wie für das Monochlorid. er obere Zweig dieser Kurve ist abwärts bis zu einer Temperatur von 30° erfolgt worden. Die Lösung enthält bei diesem Punkt 99,6 Prozent Chlor[2]). ie stark gekrümmte Form der Kurve rührt daher, daß das Trichlorid im üssigen Zustand sehr stark dissoziiert ist.

Es ist noch eine Kurve übrig, die betrachtet werden muß. Jodmonochlorid ann, wie bereits erwähnt, in zwei kristallinischen Formen existieren, von denen

[1]) Da Jodmonochlorid im flüssigen Zustand nur in sehr geringem Grade dissoziiert ist, so die Biegung bei *C* sehr scharf. (Siehe S. 91, Anm.) Siehe auch ATEN, Versl. Konink. Akad. etensch., Amsterdam 1905, **13**, 462.

[2]) Dieser obere Zweig der Kurve ist in der Figur nicht sichtbar, da die Ordinate für 30° r groß sein würde.

jedoch nur eine bei Temperaturen unter dem Schmelzpunkt stabil ist. Die beiden Formen sind monotrop (S. 27). Die stabile Form, welche bei 27,2° schmilzt, wird als die α-Form, die weniger stabile Modifikation, welche bei 13,9° schmilzt, als die β-Form bezeichnet. Wenn nun die Anwesenheit von festen Keimen des αJCl ausgeschlossen wird, so ist es möglich, die β-Form zu erhalten und die Gleichgewichtsbedingungen für sie und die Lösungen von Jod und Chlor vom eutektischen Punkt F bis zum Schmelzpunkt G zu studieren. Da das β-JCl in Gegenwart eines Überschusses von Chlor weniger stabil wird, ist es nicht möglich gewesen, den durch die punktierte Verlängerung von FG bezeichneten rückläufigen Teil der Kurve zu studieren.

Die folgende Tabelle enthält einige Zahlenwerte, vermittels deren die Figur gezeichnet worden ist[1]).

Jod und Chlor.

I. Invariante Systeme.

Temperatur	Druck	Anwesende Phasen		
		fest	flüssig	Dampf
7,9°	11 mm	J_2, α-JCl	$J \approx Cl_{0,66}$	$J + Cl_{0,92}$
0,9°	—	J_2, β-JCl	$J \approx Cl_{0,72}$	—
22,7°	42 mm	α JCl, JCl_3	$J \approx Cl_{1,19}$	$J + Cl_{1,75}$
[−102°	< 1 Atm.	JCl_3, Cl_2	$J \approx Cl_m$	$J + Cl_n$]

II. Schmelzpunkte.

A) Jod[2]), 114,15° (Druck 89,8 mm).
C) α-Jodmonochlorid, 27,2° (Druck 37 mm).
E) Jodtrichlorid, 101° (Druck 16 Atm.).
G) β-Jodmonochlorid, 13,9°.

Da der Dampfdruck beim Schmelzpunkt des Jodtrichlorids 16 Atm. beträgt, so muß der Versuch natürlich in geschlossenen Gefäßen ausgeführt werden. Bei 63,7° ist der Dampfdruck des Systems Trichlorid-Lösung-Dampf gleich 1 Atm.

Druck-Temperaturdiagramm. — Im Diagramm sind die Werte des Dampfdruckes der gesättigten Lösungen von Chlor und Jod dargestellt. Um ein vollständiges Bild der Beziehungen zwischen Druck, Temperatur und Konzentration zu geben, würde ein räumliches Modell mit drei zueinander senkrechten Achsen erforderlich sein, auf denen die Werte des Druckes, der Temperatur und der Konzentration der Komponenten in der Lösung gemessen werden könnten. Anstatt eines solchen Modells wollen wir uns der in Fig. 43 gegebenen Projektionsfigur[3]) bedienen. Der untere Teil derselben zeigt die Projektion der Gleichgewichtskurve auf die Fläche, welche die Konzentrationsachse und die Temperaturachse enthält, und der obere Teil ist die Projektion auf die Ebene, welche die Druckachse und die Temperaturachse enthält. Der untere Teil ist daher ein Konzentration-Temperaturdiagramm, der obere Teil ein Druck-Temperaturdiagramm. Die entsprechenden Punkte der beiden Diagramme sind durch punktierte Linien verbunden.

Dem Punkt C, dem Schmelzpunkt des reinen Jods, entspricht der Punkt C_1, welcher den Dampfdruck des Jods bei seinem Schmelzpunkt repräsentiert. In diesem Punkt schneiden sich drei Kurven: 1. die Sublimationskurve des Jods;

[1]) STORTENBECKER, Zeitschr. phys. Chem. 1889, **3**, 22.
[2]) RAMSAY und YOUNG, Journ. Chem. Soc. 1886, **49**, 458.
[3]) VAN'T HOFF, Vorlesungen über theoret. u. phys. Chemie, I. S. 71.

2. die Verdampfungskurve des geschmolzenen Jods; 3. die Dampfdruckkurve der gesättigten Lösungen im Gleichgewicht mit festem Jod. Wenn man von dem System festes Jod-flüssiges Jod ausgeht, so wird Hinzufügung von Chlor bewirken, daß die Gleichgewichtstemperatur kontinuierlich fällt, während der Dampfdruck zuerst zunimmt, ein Maximum erreicht und dann kontinuierlich fällt, bis der eutektische Punkt B (B_1) erreicht wird[1]. Bei diesem Punkt ist das System invariant, und der Druck bleibt daher konstant, bis das Jod verschwunden ist. Da die Konzentration des Chlors der Kurve BfH entsprechend zunimmt, nimmt auch der Dampfdruck der Kurve $B_1f_1H_1$ entsprechend zu. Bei H_1, dem eutektischen Punkt für Jodmonochlorid und Jodtrichlorid, bleibt der Druck wieder konstant, bis das Monochlorid verschwunden ist. Während die Konzen-

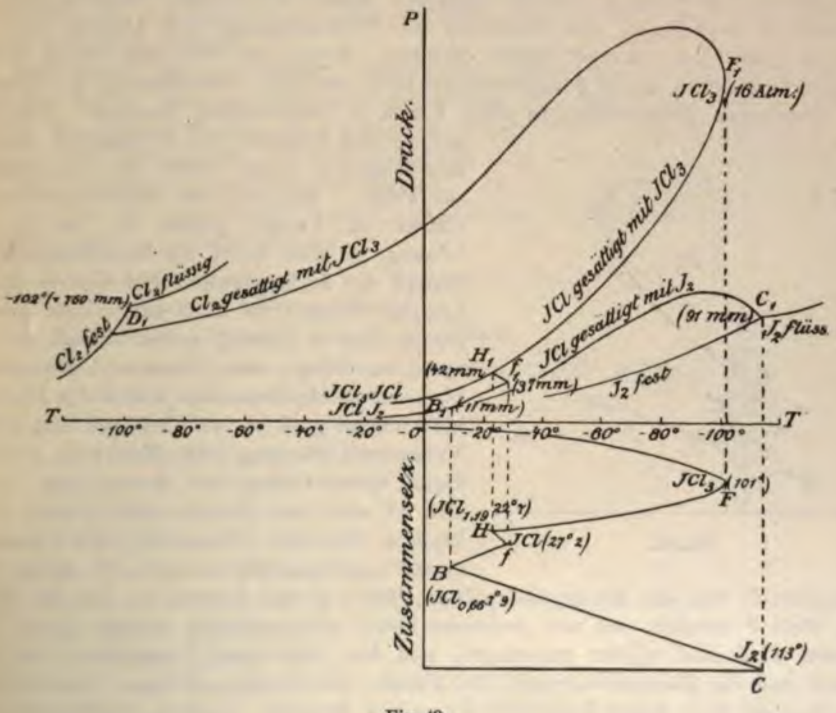


Fig. 43.

tration der Lösung die Kurve HF entlang fortschreitet, nimmt der Dampfdruck der Kurve H_1F_1 entsprechend zu. F_1 repräsentiert den Dampfdruck beim Schmelzpunkt des Jodtrichlorids. Wenn die Konzentration des Chlors in der Lösung von diesem Punkt an kontinuierlich erhöht wird, so nimmt der Dampfdruck erst zu und dann ab, bis der eutektische Punkt für Jodtrichlorid und festes Chlor (D_1) erreicht wird. Die Kurven Cl_2 fest und Cl_2 flüssig sind die Sublimationskurve und die Verdampfungskurve des Chlors und der Schmelzpunkt des Chlors ist -102^{0}.

Vollständige Messungen des Dampfdruckes der verschiedenen Systeme von reinem Jod bis zu reinem Chlor sind zwar nicht ausgeführt worden, aber die experimentellen Daten sind doch hinreichend, um die allgemeine Form der Kurven mit Sicherheit angeben zu können.

---

[1]) Dies ist hier anders als bei nichtflüchtigen Substanzen (S. 78). Im vorliegenden Falle wird der **Partialdruck** des Jods im Dampf durch Hinzufügen von Chlor erniedrigt, aber der **Gesamtdruck** wird erhöht.

Bivariante Systeme. — Über diese braucht nur wenig gesagt zu werden. Da zwei Komponenten vorhanden sind, so bilden zwei Phasen ein bivariantes System. Die Felder, in denen diese Systeme existieren können, sind in Fig. 43 und Fig. 44 zu sehen. Die letztere ist eine mehr schematische Darstellung eines Teils von Fig. 43.

I. festes Jod—Dampf.
II. Lösung—Dampf.
III. festes Jodtrichlorid—Dampf.
IV. festes Jodmonochlorid—Dampf.

Die Bedingungen für die Existenz dieser Systeme sind vielleicht am besten aus Fig. 44 zu ersehen. Da die Kurve $B'A'$ die Drucke darstellt, unter denen das System Jod-Lösung-Dampf existieren kann, so bewirkt Vergrößerung des Volums (Verminderung des Druckes) die Verflüchtigung der Lösung und das System festes Jod—Dampf bleibt erhalten. Wenn wir also von einem System ausgehen, welches durch a repräsentiert wird, so führt Verminderung des Druckes bei konstanter Temperatur zu dem durch x dargestellten Zustand. Eine Zunahme des Druckes bei a dagegen hat die Kondensation eines Teils der Dampfphase zur Folge. Da jetzt die Konzentration des Chlors im Dampf größer ist als in der Lösung, so wird durch die Kondensation von Dampf die Konzentration des Chlors in der Lösung erhöht. Es muß daher eine gewisse Menge Jod in Lösung gehen, damit die Zusammensetzung der letzteren unverändert bleibt[1]. Wenn daher das Volum des Dampfes hinreichend groß ist, so wird eine fortgesetzte Volumverminderung schließlich zum vollständigen Verschwinden des festen Jods führen, und es wird nur Lösung und Dampf übrig bleiben (Feld II). Wenn mit der Volumverminderung fortgefahren wird, so nimmt der Dampfdruck und die Konzentration des Chlors in der Lösung zu, bis der Druck den Wert b erreicht hat und Jodmonochlorid ausgeschieden werden kann. Das System wird also wieder univariant, und bei konstanter Temperatur muß der Druck und die Zusammensetzung der Phasen unverändert bleiben. Verminderung des Volums wird daher keine Erhöhung des Druckes, sondern Verdichtung von Dampf bewirken, und da dieser reicher an Chlor ist als die Lösung, so muß sich weiter festes Jodmonochlorid ausscheiden, damit die Konzentration der Lösung unverändert bleibt[2]. Das Resultat wird also sein, daß wir schließlich das bivariante System festes Jodmonochlorid-Dampf erhalten.

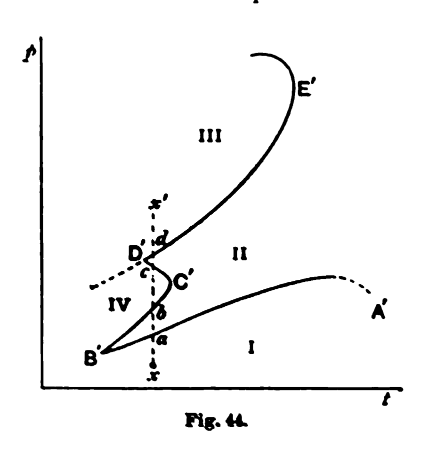


Fig. 44.

Eine eingehende Diskussion der Wirkung einer fortgesetzten Druckerhöhung wird nicht erforderlich sein. Nach dem Gesagten und mit Hilfe von Fig. 44 ist leicht einzusehen, daß dies nach und nach zu dem univarianten System (c) Jodmonochlorid-Lösung-Dampf, dem bivarianten System Lösung-Dampf (Feld II) dem univarianten System (d) Jodtrichlorid-Lösung-Dampf und dem bivarianten System (e) Jodtrichlorid-Dampf, führen würde. Wenn die Versuchstemperatur

[1] Es wird vorausgesetzt, daß die Verminderung des Volums bei konstanter Temperatur vorgenommen wird. Der Druck und die Zusammensetzung der Phasen muß daher unverändert bleiben und nur die absoluten und relativen Mengen derselben können eine Änderung erleiden.

[2] Beim Punkte b ist das Verhältnis von Chlor zu Jod in der Lösung kleiner als im Monochlorid, so daß durch die Ausscheidung des letzteren der durch Verdichtung des Dampfes gelieferte Überschuß von Chlor entfernt wird.

dem Schmelzpunkt des Monochlorids liegt, so entstehen die Systeme, in diese Verbindung vorkommt, nicht.

Schwefeldioxyd und Wasser. — In dem soeben studierten Fall haben esehen, daß sich die Komponenten zu bestimmten Verbindungen vereinigen n, welche stabile Schmelzpunkte besitzen. Die Gleichgewichtskurven haben in ihrem allgemeinen Aussehen Ähnlichkeit mit denen von Calciumchlorid Wasser oder von Ferrichlorid und Wasser. Bei Schwefeldioxyd und Wasser jedoch der Schmelzpunkt der entstehenden Verbindung nicht realisiert n, weil das System in ein anderes übergeht. Rückläufige Konzentrations-eraturkurven kommen daher hier nicht vor, aber die Kurven zeigen bei Umwandlungspunkten Knicke oder plötzliche Änderungen in der Richtung, bei den von Natriumsulfat und Wasser gebildeten Systemen. Der Fall feldioxyd und Wasser ist auch deshalb von Interesse, weil zwei flüssige n entstehen können.

Die festen Phasen, welche vorkommen, sind Eis, Schwefeldioxydhydrat, $7H_2O$, die flüssigen sind zwei Lösungen, von denen die eine Schwefel-d, die andere Wasser im Überschuß enthält, $SO_2 \approx x H_2O$ (Lösung I) und $\approx y SO_2$ (Lösung II), die dampfförmigen sind Gemische von Schwefeldioxyd Wasserdampf in wechselnden Mengen. Da zwei Komponenten vorhanden so ist die Anzahl der möglichen Systeme eine beträchtliche. Nur die den sind untersucht worden.

. Invariante Systeme: Vier koexistierende Phasen.

a) Eis, Hydrat, Lösung, Dampf.
b) Hydrat, Lösung I, Lösung II, Dampf.

. Univariante Systeme: Drei koexistierende Phasen.

a) Hydrat, Lösung I, Dampf.
b) Hydrat, Lösung II, Dampf.
c) Lösung I, Lösung II, Dampf.
d) Hydrat, Lösung I, Lösung II.
e) Hydrat, Eis, Dampf.
f) Eis, Lösung II, Dampf.
g) Eis, Hydrat, Lösung II.

. Bivariante Systeme: Zwei koexistierende Phasen.

a) Hydrat, Lösung I.
b) Hydrat, Lösung II.
c) Hydrat, Dampf.
d) Hydrat, Eis.
e) Lösung I, Lösung II.
f) Lösung I, Dampf.
g) Lösung I, Eis.
h) Lösung II, Dampf.
i) Lösung II, Eis.
k) Eis, Dampf.

Druck-Temperaturdiagramm[1]). — Wenn Schwefeldioxyd in Wasser von geleitet wird, so entsteht eine Lösung, und die Temperatur, bei welcher Gleichgewicht mit der Lösung existieren kann, sinkt um so mehr, je mehr onzentration des Schwefeldioxyds zunimmt. Bei $-2{,}6^0$ wird jedoch ein dratischer Punkt erreicht, bei welchem sich festes Hydrat ausscheidet und ystem invariant wird. Die Kurve *AB* (Fig. 45) repräsentiert daher den des Systems Eis—Lösung II—Dampf, und *B* gibt die Temperatur und den an, bei welchem das invariante System Eis—Hydrat—Lösung II—Dampf

[1]) Roozeboom, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 1884, **3**, 29; 1885, **4**, 65; Zeitschr. phys. 1888, **2**, 450.

existieren kann. Bei diesem Punkt ist die Temperatur —2,6° und der Druck 21,1 cm. Wenn diesem System Wärme entzogen wird, so erstarrt die Lösung schließlich zu einem Gemisch von Eis und Hydrat und man erhält das univariante System Eis—Hydrat—Dampf. Der Dampfdruck dieses Systems ist abwärts bis zu einer Temperatur von —9,5° ermittelt worden. Er ist bei dieser Temperatur gleich 15 cm. Die Drucke für dieses System werden durch die Kurve *BC* angegeben. Wenn beim Punkt *B* das Volum verkleinert wird, so muß der Druck konstant bleiben, aber die relativen Mengen der verschiedenen Phasen erleiden eine Änderung. Wenn geeignete Mengen derselben anwesend sind, so führt die Volumverkleinerung schließlich zur vollständigen Verdichtung der Dampfphase und es bleibt das univariante System Eis—Hydrat—Lösung übrig. Die Gleichgewichtstemperatur dieses Systems ändert sich mit dem Druck, aber ebenso wie beim Schmelzpunkt einer einfachen Substanz bewirken große Druckunterschiede nur verhältnismäßig geringe Änderungen in der Gleichgewichtstemperatur. Die Änderung des kryohydratischen Punktes mit dem Druck wird durch die Linie *BE* repräsentiert. Die wirklichen Werte sind nicht ermittelt worden, aber die Kurve muß gegen die Druckachse geneigt sein, weil das Schmelzen wie bei reinem Eis von einer Volumverminderung begleitet ist.

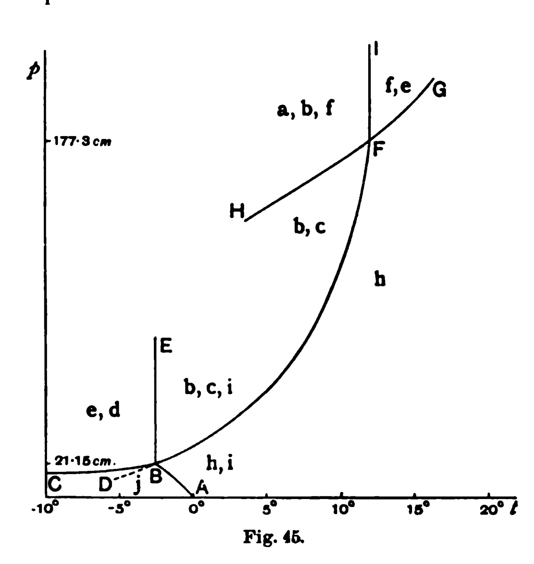


Fig. 45.

Ein viertes univariantes System kann bei *B* entstehen. Dies ist das System Hydrat—Lösung—Dampf. Die Bedingungen für die Existenz dieses Systems werden durch die Kurve *BF* repräsentiert, die daher als die Dampfdruckkurve der gesättigten Lösung von Schwefeldioxydheptahydrat in Wasser betrachtet werden kann. Diese Kurve kann nicht, wie die Kurve für festes Jodtrichlorid—Lösung—Dampf bis zum Schmelzpunkt des Hydrats verfolgt werden. Bevor dieser Punkt erreicht wird, erscheint eine zweite flüssige Phase, und es entsteht ein invariantes System, welches aus Hydrat, Lösung I, Lösung II und Dampf besteht. Wir haben hier also die Erscheinung des Schmelzens unter der Lösung wie in dem Falle von Succinonitril und Wasser (S. 76). Dieser Punkt ist in der Figur mit *F* bezeichnet. Die Temperatur bei diesem Punkt ist 12,1° und der Druck 177,3 cm. Die Grenzen der stabilen Existenz des Hydrats sind daher —2,6° und 12,1°. Trotzdem ist die Kurve *FB* abwärts auch im metastabilen Gebiet bis zu einer Temperatur von —6° verfolgt worden, bei welcher Temperatur auch ohne Impfung schließlich doch das stabilere Eis entsteht.

Solange die vier Phasen Hydrat, zwei flüssige Phasen und Dampf anwesend sind, ist der Zustand des Systems vollkommen bestimmt. Durch Änderung der Bedingungen kann man jedoch eine der Phasen zum Verschwinden bringen, und man erhält dann ein univariantes System. Wenn man z. B. die Dampfphase verschwinden läßt, so bleibt das univariante System Lösung I—Lösung II—Hydrat übrig, und die Temperatur, bei welcher dieses System im Gleichgewicht ist, ändert sich mit dem Druck. Dies wird durch die Kurve *FI* dargestellt. Unter einem Druck von 225 Atm. ist die Gleichgewichtstemperatur 17,1°. Durch Zunahme des Druckes wird also die Temperatur, bei welcher die drei Phasen koexistieren können, erhöht.

Wenn dem invarianten System bei F Wärme zugeführt wird, so verschwindet feste Phase und es entsteht das univariante System Lösung I — Lösung II — Dampf. i diesem System nimmt der Dampfdruck mit steigender Temperatur der Kurve ; entsprechend zu. Ein solches System ist analog dem Fall von Äther und asser oder zwei anderen teilweise mischbaren Flüssigkeiten (S. 64). Wenn h die Temperatur ändert, so erleidet die Zusammensetzung der beiden issigen Phasen eine Änderung. Dieses System ist jedoch nicht eingehend udiert worden.

Die vierte Kurve, welche beim vierfachen Punkt F endet, stellt den Dampfruck des Systems Hydrat-Lösung I-Dampf dar (FH). Diese Kurve ist bis zu ner Temperatur von 0° verfolgt worden. Der Druck bei diesem Punkt ist 13 cm. Die metastabile Verlängerung von GF ist ebenfalls bestimmt worden. iese Kurve muß nach der Theorie unter FH liegen. Der Unterschied im ruck für die beiden Kurven lag jedoch innerhalb der Fehlergrenzen des Versuchs.

Bivariante Systeme. — Die verschiedenen bivarianten Systeme aus zwei hasen, welche innerhalb der Temperatur- und Druckgrenzen der Figur 45 existieren können, sind auf S. 105 aufgeführt. Die Bedingungen, unter denen diese ysteme existieren können, werden durch die Felder der Figur angegeben, und die elder der verschiedenen bivarianten Systeme sind mit denselben Buchstaben ezeichnet wie in der Übersicht auf S. 105. Bei Systemen aus einer Komponente ibt, wie wir früher fanden (S. 18), das Feld zwischen zwei Kurven die Beingungen an, unter denen die den beiden Kurven gemeinsame Phase existieren ann. Ebenso existiert bei Systemen aus zwei Komponenten ein bivariantes weiphasensystem in demjenigen Feld, welches von den beiden Kurven, die die eiden Phasen gemeinsam haben, eingeschlossen wird[1]). Wie man sieht, kann asselbe bivariante System in mehr als einem Feld vorkommen.

Wie aus der Figur zu ersehen ist, können in dem Feld HFI drei verschieene bivariante Systeme existieren. Welches derselben man erhält, hängt von en relativen Mengen der verschiedenen Phasen in dem univarianten oder biarianten System ab. Geht man z. B. von einem System aus, welches durch einen unkt der Kurve HF dargestellt wird, so bewirkt Volumverminderung bei kontanter Temperatur, daß sich ein Teil des Dampfes verdichtet, der reich an chwefeldioxyd ist. Da dies die Konzentration des Schwefeldioxyds in der Lösung rhöhen würde, so muß ein Teil des Hydrats (welches relativ arm an Schwefelioxyd ist) in die Lösung gehen. Wenn daher die Menge des anwesenden ydrats relativ sehr klein ist, so muß die Kompression schließlich zur Bildung es Systems f, Lösung I — Dampf, führen. Wenn anderseits der Dampf in relativ eringer Menge anwesend ist, so verschwindet diese Phase zuerst und man erhält as bivariante System a, Hydrat — Lösung I. Wenn wir endlich von dem inarianten System bei F ausgehen, so wird die Kompression bewirken, daß sich ampf verdichtet, während die Zusammensetzung der beiden Lösungen unverändert leibt. Wenn der Dampf vollständig verschwunden ist, so bleibt das univariante ystem Hydrat — Lösung I — Lösung II übrig. Wenn dann der Druck noch weiter esteigert wird, während die Temperatur unterhalb 12° gehalten wird, so muß mehr nd mehr Hydrat entstehen auf Kosten der beiden flüssigen Phasen (weil 12° ie untere Grenze für die Koexistenz der beiden flüssigen Phasen ist), und wenn ie Menge der Lösung I (die überschüssiges Schwefeldioxyd enthält) relativ klein st, so wird sie früher als die Lösung II verschwinden und man wird das biariante System Hydrat — Lösung II (bivariantes System b) erhalten.

In ähnlicher Weise läßt sich die Bildung der anderen bivarianten Systeme rklären.

---

[1]) Ein Feld wird von zwei Kurven „eingeschlossen", wenn diese miteinander einen Winkel den, der kleiner als 180° ist.

Ein ähnliches Verhalten wie Schwefeldioxyd und Wasser zeigen auch Chlor und Wasser oder Brom und Wasser. Diese Systeme sind jedoch nicht genauer untersucht worden [1]). Bei Bromwasserstoff und Wasser und bei Chlorwasserstoff und Wasser entsteht ein Hydrat, $HBr \cdot 2\,H_2O$ und $HCl \cdot 2\,H_2O$, welches, wie Jodtrichlorid, einen echten Schmelzpunkt besitzt. In diesen Fällen erhält man daher eine rückläufige Kurve. Ebenso wie bei den Jodchloriden der obere Zweig der rückläufigen Kurve in einem eutektischen Punkt endete, endet auch bei dem Hydrat $HBr \cdot 2\,H_2O$ der obere Zweig der Kurve in einem eutektischen Punkt, bei welchem das System Dihydrat-Monohydrat-Lösung-Dampf existieren kann. Bevor der Schmelzpunkt des Monohydrats erreicht wird, entstehen wie bei Schwefeldioxyd und Wasser zwei flüssige Phasen.

[1]) Roozeboom, Zeitschr. phys. Chem. a. a. O.

Zehntes Kapitel.

Feste Lösungen. Mischkristalle.

Allgemeines. — Gasförmige und flüssige Lösungen sind allgemein bekannt. ase können sich in allen Verhältnissen mischen und homogene Lösungen bilden. uch feste Stoffe „gehen in Lösung“ und bilden eine homogene flüssige Phase, enn sie mit Flüssigkeiten in Berührung gebracht werden. Weniger leicht zu rstehen ist der Begriff der festen Lösung, und die Existenz sowie das Verlten fester Lösungen sind trotz ihres häufigen Vorkommens und ihrer Wichtigkeit rhältnismäßig wenig bekannt.

Dies hat seinen Grund ohne Zweifel zum Teil in dem Umstand, daß die ezeichnung „feste Lösung“ erst in neuerer Zeit in Gebrauch gekommen ist[1]), ım Teil aber vielleicht auch in dem Mangel einer scharfen Definition des Beiffs „Lösung“ selbst. Eine Lösung ist, wie bereits gesagt wurde (S. 57) eine omogene Phase, deren Zusammensetzung sich innerhalb gewisser Grenzen etig ändern kann. Die Definition enthält also keine Bedingung hinsichtlich s Aggregatzustandes der Substanzen. Feste Lösungen sind also homogene feste hasen, deren Zusammensetzung sich innerhalb gewisser Grenzen stetig ändern ınn. Wir haben früher gefunden, daß die Grenzen, innerhalb deren sich die usammensetzung ändern kann, bei Flüssigkeiten beschränkter sind als bei Gasen. ei festen Stoffen sind die Grenzen der Mischbarkeit im allgemeinen noch behränkter. Beispiele vollkommener Mischbarkeit sind jedoch auch bei festen ubstanzen nicht unbekannt.

Feste Lösungen sind seit langer Zeit bekannt, wenn sie auch nicht mit diesem amen bezeichnet wurden. So beruhen z. B. die Erscheinungen der „Okklusion“ on Gasen in Metallen und anderen Substanzen (Okklusion von Wasserstoff durch alladium, von Wasserstoff durch Eisen) auf der Bildung von festen Lösungen. asselbe gilt wahrscheinlich auch von den Erscheinungen der „Adsorption“, z. B. er Entfernung organischer Farbstoffe durch Holzkohle, wenn auch in diesem alle die Oberflächenspannung ohne Zweifel eine wichtige Rolle spielt[2]).

Als Beispiele der Lösung von Gasen in festen Körpern mögen (außer den ereits erwähnten Erscheinungen der Okklusion) die wasserhaltigen Silikate und ie Zeolithe erwähnt werden. Bei der Entwässerung bleiben diese kristallinischen ubstanzen klar und durchsichtig, und der Druck des Wasserdampfes, den sie abeben, ändert sich stetig mit dem Grade der Hydratisierung oder der Konzen-

---

[1]) VAN'T HOFF, Zeitschr. phys. Chem. 1890, 5, 323.

[2]) BANCROFT hat vorgeschlagen, mit dem Worte „Okklusion“ nur die Bildung fester ösungen zu bezeichnen und das Wort „Adsorption“ nur für Wirkungen zu benutzen, die urrünglich von der Oberflächenspannung herrühren. Eine solche Unterscheidung würde aber ahrscheinlich sehr schwer durchzuführen sein, da das Verhalten adsorbierter Substanzen große hnlichkeit mit Substanzen in fester Lösung hat, wenn auch die Adsorption hauptsächlich von r Oberflächenspannung herrührt und namentlich die quantitativen Verteilungsgesetze bei Adrptionen verwickelter sind als bei Bildung fester Lösungen. Vgl. OSTWALD, Lehrb. d. allgem. emie. 1906 II. [3], 217 sowie BREDIGS Handbuch d. angewandten physikal. Chemie, Band olloide“ von A. MÜLLER.

tration des Wassers in dem Mineral[1]). Beispiele der Lösung von festen Stoffen in festen Stoffen bilden die Zementation des Eisens durch Holzkohle, die Bildung von Glas und das Zusammenkristallieren isomorpher Substanzen.

Obwohl wir hier die Gläser als „feste Lösungen" bezeichnen, muß doch hervorgehoben werden, daß das Wort „fest" nur im alltäglichen Sinne gebraucht wird. Streng genommen sind die Gläser als unterkühlte und sehr zähe Flüssigkeiten zu betrachten (s. auch S. 32, Fußnote).

Bei der Diskussion der Gleichgewichte in Systemen, die eine feste Lösung enthalten, ist es sehr wesentlich, sich zu erinnern, daß eine feste Lösung ebenso wie eine flüssige Lösung nur eine Phase, und zwar eine Phase von veränderlicher Zusammensetzung bildet.

Lösung von Gasen in festen Stoffen. — Über diesen Gegenstand ist wenig gearbeitet worden. Die Untersuchungen beschränken sich hauptsächlich auf die Erscheinungen der Okklusion oder Adsorption von Gasen durch Holzkohle[2]). Wir wollen deshalb nur kurz und im allgemeinen das Verhalten angeben, welches wir nach der Phasenregel erwarten müssen[3]).

Bei den Systemen, die von einer gasförmigen und einer festen Phase gebildet werden, sind drei Hauptfälle zu unterscheiden:

I. Das Gas wird von dem festen Körper nicht absorbiert, aber wenn der Druck einen gewissen Wert erreicht, so kann chemische Vereinigung der beiden Komponenten stattfinden.

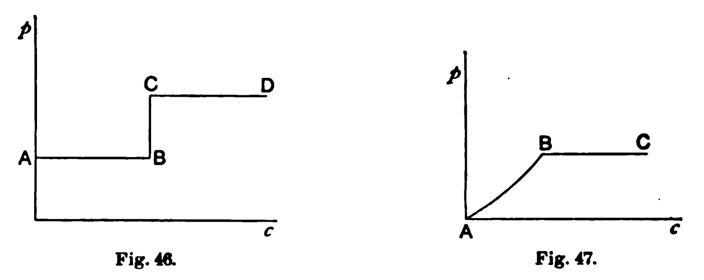


Fig. 46. Fig. 47.

Die graphische Darstellung eines solchen Systems ist in Fig. 46 gegeben. Die Ordinaten geben den Gasdruck p und die Abszissen die Konzentration c der gasförmigen Komponente in der festen Phase an. Da keine feste Lösung entsteht, so bleibt die Konzentration des Gases in dem festen Körper solange Null, bis der Druck den Punkt A erreicht hat. Bei diesem Punkt findet chemische Vereinigung statt. Jetzt sind drei Phasen vorhanden, nämlich feste Komponente, feste Verbindung und Dampf. Das System ist also univariant, und wenn die Temperatur konstant gehalten wird, so ist auch der Dampfdruck konstant, einerlei welches die Menge der gebildeten Verbindung ist, d. h. einerlei welches die relativen Mengen des Gases und des festen Körpers sind. Dies wird durch die Linie AB angezeigt. Wenn die feste Komponente vollständig verschwunden ist, so hört das System auf, univariant zu sein, und wenn keine Absorption stattfindet, so nimmt der Druck wieder zu, wie es durch BC angegeben wird. Wenn eine zweite Verbindung entstehen kann, so erhält man eine zweite pc-Linie von derselben Form wie die erste. Zu dieser Gruppe gehören die Salzhydrate (7. Kap.).

II. Das Gas kann absorbiert werden und kann auch eine Verbindung bilden.

Wenn Absorption von Gas unter Bildung einer festen Lösung stattfindet, so ist das System bivariant, weil es aus zwei Phasen, Lösung und Dampf, besteht.

---

[1]) TAMMANN, Wied. Ann. 1897, **63**, 16; Zeitschr. phys. Chem. **1898**, **27**, **323**.

[2]) Siehe z. B. CHAPPUIS, Wied. Ann. 1881, **12**, 161; JOULIN, Ann. chim. phys. **1881**, [5], **398**; KAYSER, Wied. Ann. 1881, **12**, 526.

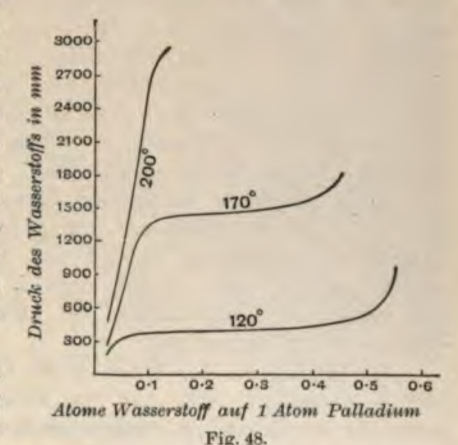
[3]) HOITSEMA, Zeitschr. phys. Chem. 1895, **17**, 1.

ıer ändert sich auch bei konstanter Temperatur der Druck mit der Konzen-ion der gasförmigen Komponente in der festen Phase. Dies wird durch die rve *AB* in Fig. 47 ausgedrückt. Wenn aber der Druck einen bestimmten Wert eicht hat, so kann eine chemische Verbindung entstehen, und da jetzt drei ısen anwesend sind, so ist das System univariant geworden und bei konstanter mperatur ist dann auch der Druck konstant, wie es die Linie *BC* anzeigt.

III. Es findet Absorption von Gas statt, aber bei einer be-mmten Konzentration kann die feste Lösung in zwei nicht misch-re feste Lösungen zerfallen.

Wir haben im 6. Kapitel gesehen, daß zwei Flüssigkeiten zwei nicht misch-re Lösungen bilden können, und man hat, wie wir sogleich sehen werden, unden, daß daselbe auch für feste Lösungen gilt. Wenn aber zwei nicht schbare Lösungen neben der Gasphase entstehen, so wird das System univariant, d bei konstanter Temperatur wird die *pc*-Kurve, wie bei der Bildung einer rbindung (vgl. S. 54), eine gerade Linie. Das Verhalten dieses Systems wird o ebenfalls durch Fig. 47 dargestellt.

Palladium und Wasserstoff. — Die Erscheinung der Absorption von asserstoff, der GRAHAM den Namen Okklusion beilegte, ist von verschiedenen rschern studiert worden. Nach Ansicht n GRAHAM entsteht keine Verbindung, ndern das Gas erleidet eine sehr starke ondensation, zeigt das Verhalten eines etalls (welches GRAHAM als Hydrogenium zeichnete) und bildet mit dem Palladium ne homogene Legierung. Aus späteren ıtersuchungen, namentlich denjenigen von ROOST und HAUTEFEUILLE[1]) schien hervor-gehen, daß eine bestimmte chemische erbindung von der Formel Pd_2H entsteht, s aber durch weitere Untersuchungen cht bestätigt worden ist[2]).



Atome Wasserstoff auf 1 Atom Palladium
Fig. 48.

ROOZEBOOM und HOITSEMA[3]) suchten e Frage nach der Natur der Erscheinung durch endgültig zu entscheiden, daß sie s Gleichgewicht zwischen Wasserstoff und lladium auf Grund der oben gegebenen Klassifikation untersuchten. Wenn ne Verbindung entsteht, so wird eine Volumverminderung keine Druckerhöhung wirken, sondern nur eine Zunahme der Menge der Verbindung.

Da dies der einzige Fall von Gasabsorption ist, der von diesem Gesichts-ınkt aus genau studiert worden ist, so sollen die Ergebnisse der Untersuchung er kurz angeführt werden, obgleich diese nicht so klar und unzweideutig sind e es wünschenswert wäre.

Die genannten Gelehrten untersuchten die Änderung des Druckes des asserstoffs mit der bei verschiedenen Temperaturen vom Metall absorbierten enge, und einige ihrer Resultate, die für alle typisch sind, sind in Fig. 48 aphisch dargestellt. Die Kurven geben die Änderung des Gasdrucks mit der onzentration des Wasserstoffs im Palladium an, und zwar für die Temperaturen 20°, 170° und 200°. Die Kurven bestehen, wie man sieht, aus drei Teilen, nem aufsteigenden Teil, der allmählich und kontinuierlich in einen nur wenig neigten mittleren Teil übergeht, der selbst wieder ohne Knick in eine zweite

[1]) Ann. chim. phys. 1874, [5] **2**, 279.
[2]) HOITSEMA, Zeitschr. phys. Chem. 1895, **17**, 1; DEWAR, Phil. Mag. 1874, [4], **47**, 324, ; MOND, RAMSAY u. SHIELDS, Proc. Roy. Soc. 1897, **62**, 290.
[3]) A. a. O.

schnell ansteigende Kurve übergeht. Dies ist, wie aus der Figur zu ersehen ist, die allgemeine Form der Kurve. Der mittlere Teil ist jedoch bei verschiedenen Temperaturen von verschiedener Länge, und zwar ist er bei höheren Temperaturen kürzer als bei niedrigeren.

Wie sind nun diese Kurven zu interpretieren? Der erste und der dritte Teil der Kurven stellen bivariante zweiphasige Systeme dar, die aus einer festen Lösung und einem Gas bestehen. Sie entsprechen also der Kurve *AB* in Fig. 47. Wenn der mittlere Teil horizontal wäre, so würde er entweder die Bildung einer Verbindung oder zweier nicht mischbarer fester Lösungen anzeigen. Wenn eine Verbindung Pd_2H entstände, so würde der mittlere Teil bei allen Temperaturen bei demselben Wert der Konzentration enden, nämlich bei demjenigen Wert, welcher dem Verhältnis von einem halben Atom Wasserstoff zu einem Atom Palladium entspricht. Dies ist jedoch, wie aus der Figur zu ersehen ist, nicht der Fall. Je höher die Temperatur ist, desto niedriger ist die Konzentration, bei welcher der mittlere Teil der Kurve in den Endteil übergeht. Ein solches Verhalten würde aber mit der Annahme in Einklang stehen, daß zwei Lösungen entstehen, deren „Mischbarkeit", wie bei den flüssigen Lösungen von Phenol und Wasser (S. 60), mit der Temperatur zunimmt. Allein auch die Annahme, daß zwei feste Lösungen entstehen, erklärt die Tatsachen nicht vollständig, obgleich sie mehr befriedigt als die Annahme der Bildung einer Verbindung. Wenn zwei feste Lösungen entständen, so müßte die Druckkurve horizontal sein, was aber nicht der Fall ist. Die Abweichung von der horizontalen Richtung rührt auch wahrscheinlich nicht von Verunreinigungen im Gas oder im Metall her, sondern ist allem Anscheine nach eine Eigentümlichkeit des Systems. Ferner bleibt es unerklärt, daß die drei Teile der Kurve allmählich, und nicht plötzlich, ineinander übergehen. HOITSEMA hat die Ansicht ausgesprochen, daß die Okklusion von Wasserstoff durch Palladium ein Prozeß kontinuierlicher Absorption ist und daß die eigentümliche Form der Kurve — der gerade mittlere Teil — möglicherweise dem Umstand zuzuschreiben ist, daß das Gas selbst bei Temperaturen weit über der kritischen Temperatur des flüssigen Wasserstoffs verdichtet wird.

Die Okklusion des Wasserstoffs durch Palladium ist also noch nicht vollständig aufgeklärt, aber das von HOITSEMA beobachtete Verhalten widerspricht jedenfalls der Annahme, daß eine bestimmte chemische Verbindung entsteht[1].

Lösungen von festen Körpern in festen Körpern. Mischkristalle.

Die Lösungen von festen Körpern in festen Körpern können entweder amorph oder kristallinisch sein. Beispiele der ersteren sind bereits erwähnt worden. Die Gläser gehören zu dieser Gruppe. Wir wollen uns jedoch nicht mit den amorphen festen Lösungen beschäftigen, sondern wir wollen unsere Aufmerksamkeit auf die kristallinischen festen Lösungen richten.

Die Veranlassung zur Einführung der Bezeichnung „feste Lösung" durch VAN'T HOFF gab die Entdeckung einer Anzahl von Abweichungen von dem RAOULT-VAN'T HOFFschen Gesetze für die Erniedrigung des Gefrierpunktes durch gelöste Substanzen. In allen Fällen war die Erniedrigung zu klein. In einigen Fällen kann sogar der Gefrierpunkt erhöht werden. Um diese Unregelmäßigkeiten zu erklären, nahm VAN'T HOFF an, daß die gelöste Substanz zugleich mit dem festen Lösungsmittel auskristallisiert, und er zeigte, daß durch diese Annahme die Abweichungen von dem Gesetz der Gefrierpunktserniedrigung ihre

[1]) Es ist bemerkenswert, daß die Kurve für Wasserstoff und Palladium eine auffallende Ähnlichkeit mit der Kurve für die Entwässerung kolloidaler Substanzen hat, die, wie z. B. die Kieselsäure, absorbiertes Wasser enthalten (vgl. VAN BEMMELEN, Zeitschr. anorg. Chem. 1897—1900; ZACHARIAS, Zeitschr. phys. Chem. 1902, **39**, 480).

rklärung finden, indem das Gesetz unter der Voraussetzung aufgestellt worden ar, daß nur das reine Lösungsmittel aus der Lösung auskristallisiert[1]).

Die „Mischkristalle“, welche so erhalten wurden und die VAN'T HOFF als erdünnte feste Lösungen bezeichnete, zeigten in ihrem Verhalten große Ähnlichkeit mit gewöhnlichen flüssigen Lösungen und befolgten die für diese geltenden Gesetze. Diese Gesetze gelten aber nicht mehr, wenn es sich um konzentrierte feste Lösungen handelt, die durch Zusammenkristallisieren isomorpher Substanzen entstehen und die unter dem Namen „isomorphe Mischungen“ bekannt sind. Es ist überhaupt bezweifelt worden[2]), ob diese isomorphen Mischungen überhaupt als feste Lösungen angesehen werden dürfen, trotzdem keine scharfe Grenzlinie zwischen den beiden Klassen gezogen werden kann. Die Verschiedenheiten im Verhalten der beiden Gruppen sind mehr quantitativer als qualitativer Natur, und da wir es hier nur mit dem qualitativen Verhalten zu tun haben, wollen wir keinen Unterschied zwischen den kristallinischen festen Lösungen und den isomorphen Mischungen machen, sondern wir wollen beide Klassen unter der Bezeichnung „Mischkristalle“ zusammenfassen.

Mischkristalle können entweder durch Sublimation[3]) oder aus einer flüssigen Phase entstehen, und im letzteren Falle können die Mischkristalle entweder aus einer Lösung in einem gewöhnlichen Lösungsmittel oder aus einem Gemisch der geschmolzenen Komponenten ausgeschieden werden. Bei dieser Art der Entstehung, mit der wir uns in diesem Kapitel ausschließlich beschäftigen werden, haben wir es mit den Schmelzkurven zweier Substanzen zu tun. Aber die flüssige Lösung ist nicht mit einer der reinen Komponenten, sondern mit einer festen Lösung oder einem Mischkristall im Gleichgewicht. Das einfache Schema (Fig. 29, S. 72), welches im Falle zweier Komponenten, die im reinen Zustand auskristallisieren, erhalten wurde, ist für den Fall der Bildung von Mischkristallen nicht mehr hinreichend. Aber mit Hilfe der Phasenregel können die verschiedenen möglichen Systeme klassifiziert werden, und es sind auch Beispiele der verschiedenen von der Phasenregel vorausgesagten Fälle experimentell studiert worden.

Wir wollen jetzt kurz die Bildung von Mischkristallen aus isomorphen Substanzen betrachten. Auf eine Betrachtung der Bildung von Mischkristallen isodimorpher Substanzen wollen wir wegen der Komplexität der Erscheinungen nicht eingehen[4]).

Bildung von Mischkristallen isomorpher Substanzen.

Zum Zwecke der Darstellung der hier gefundenen Beziehungen wollen wir ein Temperatur-Konzentrationsdiagramm[5]) benutzen, in welchem die Ordinaten die Temperatur und die Abszissen die Konzentration der Komponenten angeben. Da es zwei Lösungen sind, eine flüssige und eine feste, und da die Konzentration der Komponenten in diesen beiden Phasen im allgemeinen nicht dieselbe ist, so sind für jedes System zwei Kurven erforderlich, von denen sich die eine auf die flüssige und die andere auf die feste Phase bezieht. Die Temperatur, bei welcher sich feste Substanz aus der Lösung auszuscheiden beginnt, soll der

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 1890, **5**, 322.

[2]) KÜSTER, Zeitschr. phys. Chem. 1895, **17**, 367; BODLÄNDER, Neues Jahrb. f. Mineralogie, 1898—99, Beilageband **12**, 92. Vgl. aber OSTWALD, Lehrb. d. allgem. Chemie, 1906, II [3], 45.

[3]) BRUNI u. PADOA, Atti Accad. Lincei, 1902, [5], **11**, 1, 565.

[4]) ROOZEBOOM, Zeitschr. phys. Chem. 1899, **30**, 385; BRUNI, Rend. Accad. Lincei, 1898, **2**, 138, 347. Vgl. BRUNI, Über feste Lösungen (Ahrenssche Sammlung) und BODLÄNDER u. OSTWALD, a. a. O. Wegen der Bildung und Umwandlung von flüssigen Mischkristallen siehe A. C. DE KOCK, Zeitschr. phys. Chem. 1904, **48**, 129.

[5]) Bei der Diskussion der verschiedenen Systeme, welche hier erhalten werden können, benutzte ROOZEBOOM (a. a. O.) die Änderung des thermodynamischen Potentials (S. 18) mit der Konzentration. Trotz der Vorteile, die eine solche Behandlung bietet, ist das von BRUNI benutzte Temperatur-Konzentrationsdiagramm adoptiert worden, weil es leichter zu verstehen ist und sich für eine elementare Behandlung des Gegenstandes besser eignet.

Erstarrungspunkt des Gemisches genannt werden, und die Temperatur, bei welcher die feste Lösung flüssig zu werden anfängt, soll der Schmelzpunkt der festen Lösung genannt werden. Die Temperatur-Konzentrationskurve für die flüssige Phase ist also die Erstarrungskurve und diejenige für die feste Lösung die Schmelzpunktskurve. Die letztere soll durch eine punktierte Linie dargestellt werden[1].

I. Die beiden Komponenten können eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen bilden.

Da, wie gesagt (S. 110), ein Mischkristall (eine feste Lösung) nur eine Phase bildet, so kann offenbar, wenn die beiden Komponenten im festen Zustand in allen Verhältnissen miteinander mischbar sind, nie mehr als eine feste Phase vorhanden sein, nämlich die feste Lösung oder der Mischkristall. Wenn die Komponenten im festen Zustand vollkommen mischbar sind, so sind sie auch im flüssigen Zustand vollkommen mischbar, und es kann daher nur eine flüssige Phase existieren. Das System kann bei keinem Punkt invariant werden, da niemals mehr als drei Phasen anwesend sein können. Wenn daher die Komponenten eine stetige Reihe von Mischkristallen bilden, so muß die Gleichgewichtskurve ebenfalls stetig sein. Von diesen Systemen gibt es drei Typen.

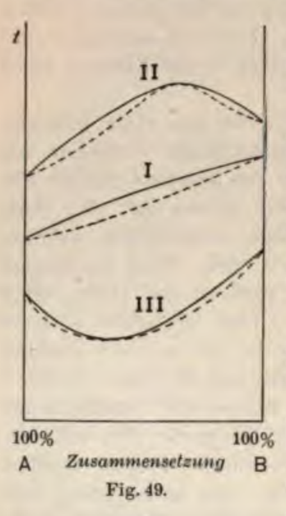


Fig. 49.

a) Die Erstarrungspunkte aller Gemische liegen zwischen den Gefrierpunkten der reinen Komponenten (Kurve I, Fig. 49).

Beispiele. — Diesen Kurventypus zeigen die Mischkristalle von Naphtalin (*A*) und β-Naphtol (*B* in Fig.)[2]. Ein Zusatz von β-Naphtol zu Naphtalin erhöht den Erstarrungspunkt des letzteren, und die Erhöhung ist der zugesetzten Menge direkt proportional. Die Erstarrungskurve ist daher eine gerade Linie, welche die Schmelzpunkte der beiden Komponenten verbindet. Dies Verhalten bildet jedoch eine Ausnahme von der Regel, indem die Erstarrungskurve gewöhnlich oberhalb, zuweilen auch unterhalb der geraden Linie liegt, welche die Schmelzpunkte der reinen Komponenten verbindet. Die Erstarrungskurve von Gemischen von α-Monochlorzimmtaldehyd und α-Monobromzimmtaldehyd[3] z. B. liegt oberhalb der geraden Linie, welche die Schmelzpunkte der reinen Komponenten ($31,22^0$ und $69,56^0$) verbindet, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht:

Moleküle von Bromzimmtaldehyd in 100 Mol. des Gemisches	Erstarrungspunkt	Abweichung von der geraden Linie
0,00	31,22°	—
10,48	37,28°	2,04°
21,91	43,12°	3,50°
30,07	46,80°	4,05°
45,04	52,94°	4,45°
62,16	58,82°	3,77°
82,98	65,07°	2,03°
93,50	67,91°	0,84°
100,00	69,56°	—

[1]) Diese Kurven werden auch als Liquiduskurve und Soliduskurve bezeichnet.
[2]) Küster, Zeitschr. phys. Chem. 1895, **17**, 360.
[3]) Küster, daselbst 1891, **8**, 589.

Schmelzpunktskurve. — Auch diese Kurve muß wie die Gefrierpunkts-rve stetig sein, und die Erstarrungspunkte der verschiedenen festen Lösungen gen zwischen den Schmelzpunkten der reinen Komponenten. Dies wird rch die punktierte Linie in Fig. 49 I dargestellt. Die relative Lage der iden Kurven, die mit Hilfe der Thermodynamik und auch auf experimentellem ege abgeleitet werden kann, steht in allen Fällen in Einklang mit der folgenden egel: Bei jeder Temperatur ist die Konzentration derjenigen Kompo-ente, durch deren Hinzufügung der Gefrierpunkt **erniedrigt** wird, in er **flüssigen** Phase größer als in der festen; oder umgekehrt, die Kon-entration derjenigen Komponente, durch deren Hinzufügung der efrierpunkt **erhöht** wird, ist in der **festen** Phase größer als in der üssigen. Ein Beispiel für diese Regel bilden die bereits erwähnten Verbin-ungen Brom- und Chlorzimmtaldehyd. Wie aus der obigen Tabelle zu ersehen t, erniedrigt die Hinzufügung von Chlorzimmtaldehyd den Schmelzpunkt der romverbindung. Der Regel entsprechend muß daher die Konzentration der hlorverbindung in der flüssigen Phase größer sein als in der festen, was auch urch den Versuch bestätigt worden ist. Bei einer Temperatur von 49,44° ent-ielt die flüssige Phase 58,52 Prozent, die feste hase dagegen nur 52,57 Prozent Chlorzimmtaldehyd.

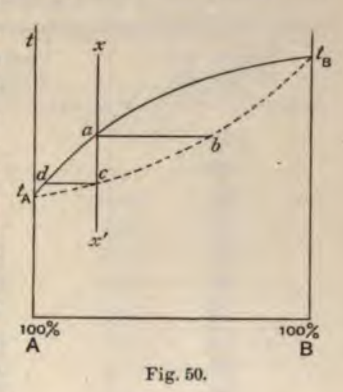


Fig. 50.

Hieraus folgt auch, daß beim Erkalten eines eschmolzenen Gemisches zweier Substanzen, die ischkristalle bilden können, während der Aus-cheidung der festen Substanz die Erstarrungstempe-atur nicht konstant bleiben kann. Ebensowenig ist nderseits die Schmelztemperatur der festen Lösung onstant. Wenn man z. B. eine flüssige Lösung zweier omponenten A und B, welche die dem Punkt x Fig. 50) entsprechende Zusammensetzung hat, er-alten läßt, so bewegt sich das System die Linie xx' ntlang. Bei der Temperatur des Punktes a werden ie ersten Mischkristalle ausgeschieden, welche die em Punkt b entsprechende Zusammensetzung haben. Venn die Temperatur weiter sinkt, so scheidet sich mehr und mehr feste Sub-tanz aus, und da die feste Phase relativ reicher an der Komponente B ist, so ird die flüssige Phase relativ ärmer an dieser Komponente. Die Zusammen-etzung der flüssigen Lösung schreitet infolgedessen die Kurve ad entlang fort, ährend sich die Zusammensetzung der festen Lösung auf der Kurve bc bewegt. Beim Punkt c erstarrt die Flüssigkeit vollständig[1]).

Umgekehrt, wenn Mischkristalle von der Zusammensetzung und bei der Temperatur x' erhitzt werden, so beginnt das Schmelzen bei der Temperatur c und s entsteht zuerst ein Tropfen Flüssigkeit von der Zusammensetzung d. Bei weiterer Värmezufuhr steigt die Temperatur der Masse, es schmilzt mehr von dem festen Körper und die Zusammensetzung der beiden Phasen ändert sich, wie es die Kurven da und cb angeben. Wenn die Temperatur den Punkt a erreicht, ist lles geschmolzen. Der Prozeß des Erstarrens oder Schmelzens erstreckt sich laher über das Temperaturintervall ac.

Selbst wenn die Erstarrungskurve eine gerade Linie ist, welche die Schmelz-unkte der reinen Komponenten verbindet, so fällt die Schmelzpunktskurve nicht otwendigerweise mit der Erstarrungskurve zusammen, wenn sie derselben auch

[1]) Hier soll bemerkt werden, daß das oben beschriebene Verhalten nur dann gilt, wenn ie festen Mischkristalle sich genügend rasch verändern, um fortwährend im Gleichgewicht nit der Flüssigkeit zu sein, was nicht in jedem Falle eintritt (siehe REINDERS, Zeitschr. hys. Chem. 1900, **32**, 494; VAN WYK, Zeitschr. anorg. Chem. 1905, **48**, 25). Im letzteren Falle wird die vollständige Erstarrung nicht mehr bei der der Linie dc in Fig. 50 entsprechenden, ondern erst bei einer niedrigeren Temperatur sich vollziehen.

sehr nahe kommen kann. Ein vollständiges Zusammenfallen kann nur stattfinden, wenn die Schmelzpunkte der beiden Komponenten identisch sind. Ein Beispiel hiervon wird später gegeben werden (Kap. XII).

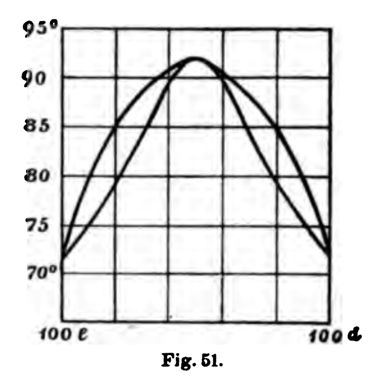


Fig. 51.

b) Die Erstarrungskurve geht durch ein Maximum (Kurve II, Fig. 49).

Diese Kurve bildet einen auffallenden Kontrast gegen die Gefrierpunktskurve, welche man erhält, wenn die reinen Komponenten auskristallisieren. Denn da die Kurve durch ein Maximum geht, so muß offenbar der Gefrierpunkt jeder der beiden Komponenten durch Hinzufügung der anderen Komponente **erhöht** werden.

Beispiel. — Es sind nur sehr wenig Fälle bekannt, die diesem Typus angehören. Das beste Beispiel ist die Erstarrungskurve von Gemischen von *d*- und *l*-Carvoxim[1] ($C_{10}H_{14}N \cdot OH$). Die Erstarrungspunkte und Schmelzpunkte der verschiedenen Gemische von *d*- und *l*-Carvoxim sind in der folgenden Tabelle gegeben und in Fig. 51 graphisch dargestellt.

Prozent von *d*-Carvoxim	Prozent von *l*-Carvoxim	Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt
100	0	72,0°	72,0°
99	1	72,4°	—
98	2	73,0°	—
95	5	75,4°	73,0°
90	10	79,0°	75,0°
80	20	84,6°	80,0°
70	30	88,2°	85,0°
60	40	90,4°	—
50	50	91,4°	91,4°
25	75	86,4°	82,0°
8	92	77,4°	—
1	99	72,4°	—
0	100	72,0°	72,0°

In der Figur wird die Schmelzpunktskurve, d. h. die Temperatur-Konzentrationskurve für die Mischkristalle durch die untere Kurve repräsentiert. Da die Hinzufügung der Laevo-Form zur Dextro-Form den Schmelzpunkt der letzteren erhöht, so muß die Konzentration der Laevo-Form nach der gegebenen Regel in der festen Phase größer sein als in der flüssigen; und da die Hinzufügung der Dextro-Form den Schmelzpunkt der Laevo-Form erhöht, so muß die feste Phase reicher an Dextro-Carvoxim als an Laevo-Carvoxim sein. Beim Maximalpunkt berühren sich die Schmelzpunktskurve und die Erstarrungskurve. Bei diesem Punkt müssen daher die Zusammensetzungen der festen und der flüssigen Phase identisch sein. Beim Maximalpunkt wird also bei **konstanter** Temperatur die Flüssigkeit **vollständig** erstarren oder der feste Körper **vollständig** schmelzen. Daher besitzen Mischkristalle von der dem Maximalpunkt entsprechenden Zusammensetzung zum Unterschied von den anderen einen bestimmten, echten Schmelzpunkt und verhalten sich in dieser Hinsicht wie einfache Substanzen.

c) Die Erstarrungskurve geht durch ein Minimum (Kurve III, Fig. 49).

In diesem Falle erreicht der Erstarrungspunkt ebenso wie in denjenigen Fällen, in denen die reinen Komponenten ausgeschieden werden, ein Minimum. In dem

[1]) ADRIANI, Zeitschr. phys. Chem. 1900, **33**, 469.

n Falle gab es jedoch zwei Gefrierpunktskurven, die sich in einem ichen Punkt schneiden. Wenn sich dagegen Mischkristalle bilden, so gibt eine kontinuierliche Kurve. Auf der einen Seite des Minimalpunktes die flüssige Phase relativ mehr, auf der n Seite relativ weniger von der einen Kom- e als die feste Phase. Im Minimalpunkt da- ist die Zusammensetzung der beiden Phasen e. Bei diesem Punkt tritt daher vollständiges en oder vollständiges Schmelzen ein, ohne daß e Temperatur ändert, und die Mischkristalle n daher einen bestimmten, echten Schmelz-

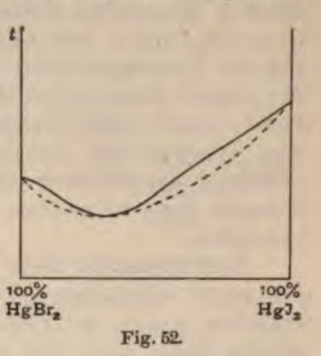


Fig. 52.

eispiel. — Als Beispiel mögen die Misch- e von Merkuribromid und Merkurijodid dienen [1]. ibromid schmilzt bei 236,5° und Merkurijodid 5,4°. Der Mischkristall von bestimmtem, kon- ı Schmelzpunkt (Minimalpunkt) enthält 59 Molekülprozente Merkuribromid in Schmelzpunkt ist 216,1°.

ie numerischen Daten sind in der folgenden Tabelle enthalten und in graphisch dargestellt.

Mol. Proz. von $HgBr_2$	Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt
100	236,5°	236°
90	228,8°	226°
80	222,2°	219°
70	217,8°	217°
65	216,6°	216°
60	216,1°	215,5°
55	216,3°	216°
50	217,3°	216°
40	221,1°	218°
30	227,8°	223°
20	236,2°	231°
10	245,5°	242°
0	255,4°	254°

raktionierte Kristallisation der Mischkri- — Mit Hilfe der gegebenen Diagramme läßt raussagen, was das Resultat der fraktionierten lisation eines geschmolzenen Gemisches Substanzen sein wird, die Mischkristalle können. Wir wollen z. B. annehmen, ein nolzenes Gemisch von der Zusammen- x (Fig. 53) werde abgekühlt. Wenn dann mperatur bis a gefallen ist, so werden, wie reits gesehen haben, Kristalle von der Zu- nsetzung b ausgeschieden. Läßt man weiter mperatur bis x' fallen und trennt die aus- dene feste Substanz von der Flüssigkeit, so besitzen die so erhaltenen ristalle die durch e angezeigte Zusammensetzung. Läßt man jetzt die

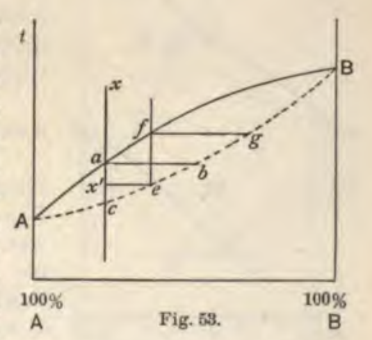


Fig. 53.

[1] Reinders, Zeitschr. phys. Chem. 1900, **32**, 494.

Mischkristalle e vollständig schmelzen unddie geschmolzene Masse erkalten, so wird Ausscheidung fester Substanz eintreten, wenn die Temperatur bis zum Punkt f gefallen ist. Die ausgeschiedenen Mischkristalle haben jetzt aber die durch g dargestellte Zusammensetzung, d. h. *sie sind reicher an B als die ursprünglichen Mischkristalle.* Wenn der Prozeß wiederholt wird, so nähert sich die Zusammensetzung der entstehenden Mischkristalle immer mehr derjenigen der reinen Komponente B, während sich die Zusammensetzung der flüssigen Phase immer mehr derjenigen der reinen Komponente A annähert. Durch eine systematische und methodische Wiederholung des Prozesses der fraktionierten Kristallisation können die Komponenten *praktisch* vollständig voneinander getrennt werden. Theoretisch ist eine absolut vollständige Trennung unmöglich.

Bei Substanzen, deren Erstarrungspunkt durch ein Maximum geht, führt daher, wie leicht einzusehen ist, die fraktionierte Kristallisation schließlich zu Mischkristallen, welche die Zusammensetzung des Maximalpunktes haben, während die flüssige Phase mehr und mehr die Zusammensetzung der reinen Komponente A oder der reinen Komponente B annimmt, je nachdem die ursprüngliche Zusammensetzung auf der der ersteren oder der der letzteren Komponente entsprechenden Seite des Maximalpunktes lag. In denjenigen Fällen dagegen, in denen die Kurven ein Minimum haben, ist die feste Phase, welche ausgeschieden wird, schließlich eine der beiden reinen Komponenten, während zuletzt eine flüssige Phase übrig bleibt, welche die Zusammensetzung des Minimalpunktes hat.

II. Die beiden Komponenten bilden nicht eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen.

Dieser Fall entspricht demjenigen der partiellen Mischbarkeit von Flüssigkeiten. Die feste Komponente A kann die Komponente B „lösen“, bis die Konzentration der letzteren in den Mischkristallen einen gewissen Wert erreicht hat. Hinzufügung einer weiteren Menge von B ändert nicht die Zusammensetzung der Mischkristalle, sondern es entsteht daneben eine *zweite* feste Phase, die aus einer Lösung von A in B besteht. Bei diesem Punkt können die folgenden vier Phasen koexistieren: Mischkristalle, die einen Überschuß von A enthalten, Mischkristalle, die einen Überschuß von B enthalten, flüssige Lösung und Dampf. Dieser Punkt ist daher ein invarianter Punkt. Die Temperatur-Konzentrationskurven sind infolgedessen nicht mehr kontinuierlich, sondern sie zeigen einen Knick oder eine Diskontinuität bei demjenigen Punkt, bei welchem das invariante System entsteht.

Fig. 54.

a) *Die Erstarrungskurve besitzt einen Umwandlungspunkt* (Kurve I, Fig. 54).

Wie aus der Figur zu ersehen ist, wird durch Hinzufügung von B der Schmelzpunkt von A erhöht. Daher ist nach der gegebenen Regel die Konzentration von B in den Mischkristallen größer als in der Lösung. Dies wird in der Figur durch die punktierte Kurve AD angedeutet. Anderseits wird durch Hinzufügung von A der Schmelzpunkt von B erniedrigt, und man erhält für die flüssige und die feste Phase beziehungsweise die Kurven BC und BE. Bei der Temperatur der Linie CDE ist die flüssige Lösung von der durch C repräsentierten Zusammensetzung gleichzeitig im Gleichgewicht mit den beiden verschie-

en Mischkristallarten, die durch D und E repräsent werden. Bei dieser Temperatur besitzt daher *tc*-Kurve für die feste Phase eine Diskontinuität, l da die feste Phase bei diesem Punkt eine Ändeıg erleidet, so muß die Erstarrungskurve einen Knick gen (S. 69).

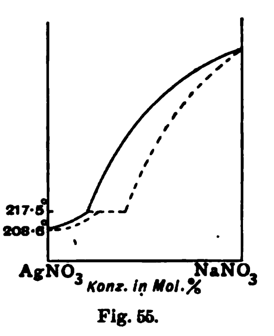


Fig. 55.

Beispiel. — Kurven von der in Fig. 54 I gebenen Form hat man experimentell bei Silbernitrat d Natriumnitrat[1]) gefunden. Die folgende Tabelle thält die numerischen Daten, die auch in Fig. 55 aphisch dargestellt sind.

Moleküle $NaNO_3$ Prozent	Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt
0	208,6°	208,6°
8	211,4°	210°
15,06	215°	212°
19,46	217,2°	214,8°
21,9	222°	215°
26	228,4°	216,5°
29,7	234,8°	217,5°
36,2	244,4°	217,5°
47,3	259,4°	237,6°
58,9	272°	257°
72	284°	274°
100	308°	308°

Die Temperatur des Umwandlungspunktes ist 217,5°. Bei diesem Punkt thalten die Flüssigkeit 19,5 und die beiden konjugierten festen Lösungen ı beziehungsweise 38 Molekülprozente ıtriumnitrat.

b) Die Erstarrungskurve besitzt nen eutektischen Punkt (Kurve II, ʒ. 54).

In diesem Falle wird der Gefriernkt jeder der beiden Komponenten rch Hinzufügung des anderen erniegt, bis schließlich ein Punkt erreicht rd, bei welchem die flüssige Lösung einem Gemische oder einem Konglorat zweier Mischkristallarten erstarrt.

Beispiele. — Kurven, welche zu ser Klasse gehören, sind bei Kaliumrat und Thalliumnitrat[2]) und bei Naphin und Monochloressigsäure[3]) beobitet worden. Die Daten für den letzen Fall sind in der folgenden Tabelle ;eben und in Fig. 56 graphisch dartellt.

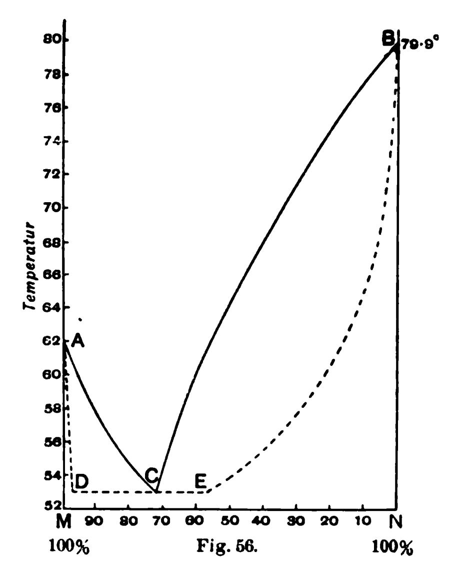


Fig. 56.

[1]) HISSINK, Zeitschr. phys. Chem. 1900, **32**, 542.
[2]) VAN EYK, Zeitschr. phys. Chem. 1899, **30**, 430.
[3]) CADY, Journ. Physical. Chem. 1899, **3**, 127.

Temperatur	Flüssige Lösung		Feste Lösung	
	Prozent Naphtalin *N*	Prozent Säure *M*	Prozent Naphtalin	Prozent Säure
62°	—	100	—	100
60°	4,0	96,0	1,7	98,3
55°	21,0	79,0	2,1	97,9
53,5°	29,4	70,0	—	—
55°	31,3	68,7	59,6	40,4
60°	42,4	57,6	80,3	19,7
65°	53,3	46,7	89,2	10,8
70°	69,7	32,3	95,4	4,6
75°	84,4	15,6	96,6	3,4
79,9°	100	—	100	—

Beim eutektischen Punkt ist die flüssige Lösung im Gleichgewicht mit zwei verschiedenen Mischkristallen, deren Zusammensetzung beziehungsweise durch die Punkte *D* und *E* repräsentiert wird. Wenn daher ein geschmolzenes Gemisch, welches die beiden Komponenten *A* und *B* in dem durch den Punkt *C* angegebenen Verhältnis enthält, abgekühlt wird, so wird es, wenn die Temperatur den Punkt *C* erreicht hat, vollständig zu einem Konglomerat von Mischkristallen *D* und *E* erstarren.

Veränderungen in Mischkristallen mit der Temperatur. — In den verschiedenen Typen von Systemen, die durch Fig. 49 dargestellt werden, existiert bei Temperaturen über der Erstarrungskurve eine homogene flüssige Lösung

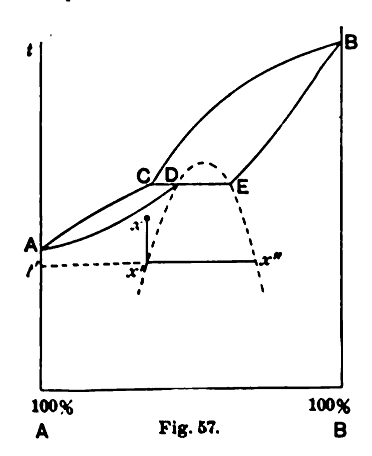


Fig. 57.

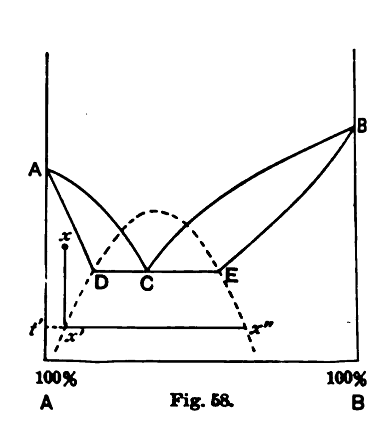


Fig. 58.

der beiden Komponenten, bei Temperaturen unter der Schmelzpunktskurve ein homogener Mischkristall, während in jedem Punkt zwischen der Gefrierpunktskurve und der Schmelzpunktskurve das Gemisch sich in eine feste Phase und eine flüssige Phase scheidet. Im Falle der beiden Typen, die durch Fig. 54 dargestellt werden, sind dagegen die Beziehungen etwas verwickelter. Auch hier gibt die Fläche über der Gefrierpunktskurve die Bedingungen an, unter denen homogene flüssige Lösungen existieren können, aber unter der Schmelzpunktskurve können zwei verschiedene Mischkristallarten koexistieren. Dies wird am besten mit Hilfe der Figuren 57 und 58 verstanden werden. *D* und *E* repräsentieren, wie wir gesehen haben, die Zusammensetzung zweier Mischkristallarten, die mit der flüssigen Lösung bei der Temperatur des Punktes *C* im Gleich-

wicht sind. Diese beiden Mischkristalle repräsentieren in dem einen Falle ne gesättigte Lösung von *B* in *A* (Punkt *D*) und in dem anderen Falle eine sättigte Lösung von *A* in *B* (Punkt *E*). Ebenso wie bei zwei Flüssigkeiten ndert sich auch bei zwei festen Substanzen die gegenseitige Löslichkeit mit er Temperatur. Diese Änderung wird in Fig. 57 und 58 schematisch durch lie punktierte Kurve angegeben, die mit den Löslichkeitskurven für zwei gegenseitig lösliche Flüssigkeiten Ähnlichkeit hat (S. 63).

Wenn nun ein Mischkristall von der Zusammensetzung x abgekühlt wird, so bleibt er unverändert, bis die Temperatur auf t' gefallen ist. Dann zerfällt der Mischkristall in ein Konglomerat von zwei Mischkristallarten, deren Zusammensetzung beziehungsweise durch x' und x'' angegeben wird. Hieraus geht hervor, daß bei Substanzen, welche zwei feste Lösungen bilden, die Mischkristalle, die von der geschmolzenen Masse ausgeschieden werden, im festen Zustande nicht notwendigerweise unverändert bleiben, sondern daß sie bei einer niedrigeren Temperatur ihre Homogenität verlieren können. Dieser Umstand ist von großer Bedeutung für die Bildung von Legierungen[1]).

Ein gutes Beispiel hiervon werden wir alsbald in den Legierungen von Eisen und Kohlenstoff kennen lernen. Auch die Legierungen von Kupfer und Zinn liefern Beispiele der großen Veränderungen, die zwischen der Temperatur, bei welcher sie sich aus der geschmolzenen Masse ausscheiden, und der gewöhnlichen Temperatur eintreten können. So zerfällt z. B. eine von den Legierungen von Kupfer und Zinn, die sich aus der Flüssigkeit als feste Lösung ausscheidet, beim Abkühlen in die Verbindung Cu_3Sn und eine Flüssigkeit[2]), ein auffallendes Beispiel einer festen Substanz, die beim Abkühlen teilweise wieder flüssig wird.

---

[1]) Siehe ROBERTS-AUSTEN u. STANSFIELD, Rapports du congrès international de physique, 1900, I, 363.

[2]) HEYCOCK u. NEVILLE, Proc. Roy. Soc. 1903, **71**, 409. Wegen der partiellen Verflüssigung von Mischkristallen beim Abkühlen siehe auch A. C. DE KOCK, Zeitschr. phys. Chem. 1904, **48**, 129.

Elftes Kapitel.

Gleichgewicht zwischen dynamischen Isomeren.

Es ist seit langer Zeit bekannt, daß gewisse Substanzen, z. B. Acetessigäther, im gelösten oder geschmolzenen Zustand so reagieren, als ob sie zwei verschiedene Konstitutionen besäßen. Um dieses Verhalten zu erklären, wurde (von LAAR) die Theorie aufgestellt, daß sich in solchen Fällen ein Wasserstoffatom zwischen zwei Stellungen im Molekül hin und her bewege, so daß es abwechselnd an Sauerstoff und an Kohlenstoff gebunden sei, wie es die folgende Formel ausdrückt:

$$CH_3 \cdot \underset{\underset{O}{\cdot}\;\swarrow\!\!\nearrow H}{C} - CH \cdot CO_2C_2H_5 \quad .$$

Wenn sich der Wasserstoff in der einen Stellung befindet, wirkt die Substanz als Hydroxylverbindung, wenn es sich in der anderen Stellung befindet, als Keton. Substanzen, welche diese doppelte Funktion besitzen, heißen *tautomer*.

Die Richtigkeit dieser Erklärung wurde jedoch in Zweifel gezogen, und diese Zweifel fanden ihre Bestätigung durch die Isolierung solcher Isomeren im festen Zustand, sowie dadurch, daß die Geschwindigkeit der Umwandlung der einen Isomeren in die andere in einigen Fällen quantitativ gemessen werden konnte. Diese und andere Beobachtungen führten dann zu der mit den Gesetzen der chemischen Dynamik in Einklang stehenden Ansicht, daß die tautomeren Substanzen im gelösten oder geschmolzenen Zustand ein *Gemisch* zweier isomerer Formen repräsentieren, und daß das Gleichgewicht durch eine *intermolekulare* Umwandlung hergestellt wird, wie es durch die folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5 \rightleftarrows CH_3 \cdot C(OH) : CH \cdot CO_2C_2H_5 \quad .$$

Im festen Zustand repräsentiert die eine oder die andere Isomere die stabile Form, im flüssigen (gelösten oder geschmolzenen) Zustand ist der stabile Zustand ein Gleichgewicht zwischen den beiden Formen[1]).

Ein ähnliches Verhalten findet sich auch bei anderen isomeren Substanzen, bei denen die Isomerie nicht auf Verschiedenheit der Struktur beruht, sondern auf Verschiedenheit der Konfiguration, d. h. Stereoisomerie (z. B. bei optisch aktiven Substanzen oder bei den Oximen $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot H \\ \| \\ N \cdot OH \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot H \\ \| \\ HO \cdot N \end{matrix}\right)$ oder auf Polymerie (z. B. Acetaldehyd und Paraldehyd). In allen solchen Fällen entsprechen zwar die verschiedenen *festen* Formen (bei Ausschluß von Mischkristallen) einer einzigen bestimmten Konstitution, aber im *flüssigen* Zustand

[1]) Obwohl ein Gemisch der beiden Isomeren den stabilen Zustand darstellt, hält sich doch manchmal die eine Form im flüssigen Zustand lange Zeit rein. Sie stellt dann ein metastabiles Gebilde dar, welches sich deshalb verwirklichen läßt, weil die Umwandlung der einen Isomeren in die andere nur langsam erfolgt.

t ein Gleichgewicht zwischen den beiden Modifikationen ein. Diese verschie-ien Klassen von Substanzen werden als „dynamische Isomeren" bezeichnet, l die verschiedenen Arten der Isomerie werden unter dem Namen „dynamische merie" zusammengefaßt[1]).

Wegen der großen Bedeutung, die diese Erscheinungen namentlich für das idium der organischen Chemie haben, soll eine kurze Beschreibung der Gleich-wichtsbeziehungen von Systemen gegeben werden, die aus dynamischen Iso-eren zusammengesetzt sind[2]).

Die Erscheinungen, die man beim Schmelzen und Erstarren der Substanzen, lche die Beziehungen der dynamischen Isomerie zeigen, erhält, variieren etwas, nachdem die umkehrbare Verwandlung der einen Form in die andere mit eßbarer Geschwindigkeit schon bei Temperaturen in der Nähe der Schmelz-inkte stattfindet oder erst bei einer höheren Temperatur. Wenn die Umwand-ng sehr schnell erfolgt, so verhält sich das System wie ein solches aus einer omponente, wenn dagegen die isomere Umwandlung verhältnismäßig langsam folgt, so verhält es sich wie ein System aus zwei Komponenten.

Temperatur-Konzentrationsdiagramm. — Die Beziehungen, denen man er begegnet, sind sehr leicht mit Hilfe von Fig. 59 zu verstehen. Wir wollen nächst einmal annehmen, die isomere Um-andlung finde bei der Temperatur des Schmelz-inktes noch nicht statt. Dann hat die Ge-ierpunktskurve die einfache Form *ABC*, da ie Bildung von Verbindungen ausgeschlossen t. Dies ist der einfachste Kurventypus, und r gibt die Zusammensetzung der Lösungen an, elche mit der einen festen Modifikation, der -Modifikation (Kurve *AC*), und der Lösungen, elche mit der anderen festen Modifikation, der ·Modifikation (Kurve *BC*), bei verschiedenen emperaturen im Gleichgewicht sind. *C* ist der itektische Punkt, bei welchem die zwei festen omeren beide in Berührung mit der Lösung istieren können.

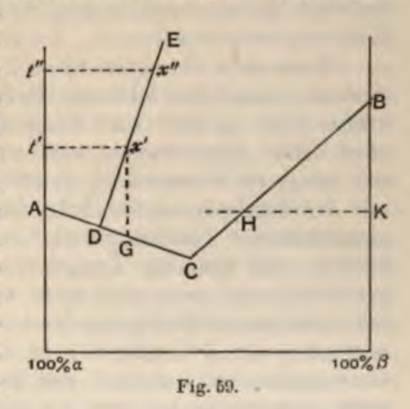


Fig. 59.

Nun wollen wir aber einmal annehmen, daß die isomere Umwandlung mit eßbarer Geschwindigkeit erfolgt. Wenn die α-Modifikation auf eine Temperatur t' ber ihren Schmelzpunkt erhitzt und die Flüssigkeit auf dieser Temperatur gehalten ird, bis Gleichgewicht eingetreten ist, so wird eine gewisse Menge der β-Form der Flüssigkeit vorhanden sein, deren Zusammensetzung durch den Punkt x' präsentiert wird. Derselbe Gleichgewichtszustand wird auch erreicht, wenn man n der reinen β-Form ausgeht. Bei einer anderen Temperatur t'' tritt Gleich-ewicht ein, wenn die Flüssigkeit eine gewisse Zusammensetzung x'' besitzt. Die urve *DE*, welche durch alle Werte von x geht, die den verschiedenen Werten n t entsprechen, stellt also die Änderung des Gleichgewichts mit der Tempe-tur statt. Sie ist dem VAN'T HOFFschen Gesetz des beweglichen Gleichgewichts tsprechend (wie in der Figur) nach rechts geneigt, wenn die Umwandlung von in β von Wärmeabsorption begleitet ist, dagegen nach links, wenn die Um-andlung von Wärmeentwicklung begleitet ist. Wenn die Umwandlung ohne ärmewirkung erfolgt, so ist das Gleichgewicht unabhängig von der Temperatur, id die Gleichgewichtskurve *DE* läuft dann vertikal und der Temperaturachse rallel.

---

[1]) ARMSTRONG, Watts Dictionary of Chemistry (MORLAY u. MUIR), III, S. 88. Siehe auch WRY, Journ. Chem. Soc. 1899, **75**, 211.

[2]) Siehe BANCROFT, Journ. Physical. Chem. 1898, **2**, 143; ROOZEBOOM, Zeitschr. phys. Chem. 9, **28**, 288.

Wir müssen jetzt die Bedeutung des Punktes D ermitteln. Wir wollen annehmen, die reine α- oder β-Form werde auf die Temperatur t' erhitzt und diese werde konstant gehalten, bis die Flüssigkeit die dem Gleichgewicht bei dieser Temperatur entsprechende Zusammensetzung x' angenommen hat. Läßt man jetzt die Temperatur hinreichend langsam fallen, so daß sich der Gleichgewichtszustand fortwährend der veränderten Temperatur anpassen kann, so ändert sich die Zusammensetzung der Lösung allmählich, so wie es die Kurve $x'D$ ausdrükt. Da D auf der Gefrierpunktskurve der reinen α-Form liegt, so wird sich diese beim Abkühlen ausscheiden; und da D auch auf der Gleichgewichtskurve der Flüssigkeit liegt, so ist D der einzige Punkt, bei welchem die feste Substanz in stabilem Gleichgewicht mit der flüssigen Phase existieren kann. (Auf die Dampfphase braucht keine Rücksicht genommen zu werden, da wir annehmen, daß die Versuche in offenen Gefäßen ausgeführt werden.) Alle Systeme, welche aus den beiden hylotropen[1]) isomeren Substanzen α und β bestehen, gefrieren daher schließlich beim Punkt D, dem sogenannten „natürlichen" Schmelzpunkt[2]) des Systems, vorausgesetzt, daß die für die Herstellung des Gleichgewichtes erforderliche Zeit gelassen wird. Hieraus folgt, daß die stabile Modifikation bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes diejenige ist, welche beim natürlichen Schmelzpunkt mit der flüssigen Phase im Gleichgewicht ist.

Nach dem Gesagten ist es leicht vorauszusagen, welches das Verhalten des Systems unter verschiedenen Bedingungen sein wird. Wenn die reine α-Form erhitzt wird, so wird eine Temperatur erreicht werden, bei welcher sie schmilzt, aber dieser Schmelzpunkt wird nur dann scharf sein, wenn die Geschwindigkeit der isomeren Umwandlung verhältnismäßig gering ist, d. h. gering im Vergleich mit der Bestimmung des Schmelzpunktes. Wenn die Substanz eine Zeitlang im geschmolzenen Zustand gehalten wird, so entsteht eine gewisse Menge der β-Modifikation, und wenn die Temperatur erniedrigt wird, so wird die reine α-Form ausgeschieden und zwar nicht mehr bei der Temperatur des Schmelzpunktes, sondern bei einer etwas niedrigeren Temperatur, die von der nunmehr entstandenen Konzentration der β-Modifikation in der flüssigen Phase abhängt. Wenn die isomere Umwandlung im Vergleich mit der Geschwindigkeit, mit der sich die feste Substanz ausscheidet, langsam vor sich geht, so wird die Flüssigkeit immer reicher an der β-Modifikation und der Gefrierpunkt sinkt infolgedessen immer mehr. Beim eutektischen Punkt aber scheidet sich auch die β-Modifikation aus, und die Temperatur bleibt konstant, bis alles fest geworden ist. Wenn anderseits die Umwandlungsgeschwindigkeit hinreichend groß ist, so wird sich, sobald die α-Modifikation ausgeschieden wird, das Gleichgewicht zwischen den beiden isomeren Formen fortwährend wiederherstellen, und der Endpunkt des Erstarrens wird der natürliche Gefrierpunkt sein.

Geht man von der reinen β-Modifikation aus, so wird in ähnlicher Weise der Gefrierpunkt nach dem Schmelzen infolge der Bildung der α-Modifikation nach und nach sinken, und die Zusammensetzung der flüssigen Phase wird die Kurve BC entlang fortschreiten. Wenn dann die Abkühlungsgeschwindigkeit nicht zu groß ist oder wenn die Geschwindigkeit der isomeren Umwandlung hinreichend groß ist, so tritt beim eutektischen Punkt keine vollständige Erstarrung ein, da bei dieser Temperatur die feste und die flüssige Phase nicht im stabilen Gleichgewicht miteinander sind. Im Gegenteil, eine weitere Menge der β-Modifikation erleidet die isomere Umwandlung, die flüssige Phase wird reicher an der α-Form und der Gefrierpunkt steigt, da die feste Phase in Berührung mit der flüssigen jetzt die α-Modifikation ist. Der Gefrierpunkt wird weiter steigen, bis der Punkt D

[1]) Hylotrope Substanzen sind solche, die sich in andere Substanzen von derselben Zusammensetzung verwandeln (OSTWALD, Lehrbuch, II, **2**, 298).

[2]) Auch Gleichgewichtspunkt genannt (LOWRY).

reicht ist, bei welchem vollständiges Erstarren ohne weitere Änderung der emperatur eintritt.

Das Diagramm ermöglicht es uns auch vorauszusagen, was eintreten wird, enn ein geschmolzenes Gemisch der beiden Isomeren schnell abgekühlt wird. Tir wollen annehmen, entweder die α- oder die β-Modifikation sei bei der 'emperatur t' hinreichend lange im geschmolzenen Zustand gehalten worden, so aß sich das Gleichgewicht hat einstellen können. Die Zusammensetzung der üssigen Phase wird durch x' dargestellt sein. Wenn die Flüssigkeit jetzt schnell bgekühlt wird, so wird die Zusammensetzung unverändert bleiben, wie es die unktierte Linie $x'G$ darstellt. Bei der Temperatur des Punktes G scheidet sich ie α-Modifikation im festen Zustand aus. Läßt man die Abkühlung nicht unter en Punkt G sinken, um vollständige Erstarrung herbeizuführen, so wird man nden, daß der Gefrierpunkt mit der Zeit steigt, weil sich in der flüssigen Phase twas von der β-Form in die α-Form verwandelt. Dieser Vorgang wird solange ndauern, bis die Zusammensetzung der Flüssigkeit den Punkt D erreicht hat. Venn die Gefrierpunktskurve durch wirkliche Bestimmung der Gefrierpunkte verchiedener synthetischer Gemische der beiden Isomeren erhalten werden kann, o läßt sich auch, wie aus dem Gesagten hervorgeht, für jede Temperatur die edingung des Gleichgewichts im geschmolzenen Zustand bestimmen, ohne daß nan nötig hat, eine chemische Analyse auszuführen. Man hat weiter nichts zu un, als die geschmolzene Masse, nachdem das Gleichgewicht eingetreten ist, chnell abzukühlen und den Gefrierpunkt zu ermitteln, bei welchem feste Subtanz ausgeschieden wird, d. h. man muß denjenigen Punkt finden, bei welchem ie Linie konstanter Temperatur die Gefrierpunktskurve schneidet. Die dieser 'emperatur entsprechende Zusammensetzung gibt die Zusammensetzung des Genisches an, welches bei der gegebenen Temperatur im Gleichgewicht ist.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, daß der Grad der Vollständigkeit, nit welcher die verschiedenen Kurven realisiert werden können, von der Gechwindigkeit abhängt, mit welcher die isomere Umwandlung vor sich geht, und on der Geschwindigkeit, mit welcher die Bestimmungen des Gefrierpunktes ausefiihrt werden können. Die beiden Extreme sind einerseits praktisch momenane Umwandlung und anderseits praktisch unendlich langsame Umwandlung. Im rsteren Fall wird nur ein Schmelzpunkt und ein Gefrierpunkt gefunden, nämich der natürliche Gefrierpunkt; im letzteren 'all verhalten sich die beiden Isomeren wie zwei 'ollkommen unabhängige Komponenten, und die Gleichgewichtskurve DE (die übrigens nicht wie n Fig. 59 eine gerade Linie zu sein braucht) vird nicht realisiert.

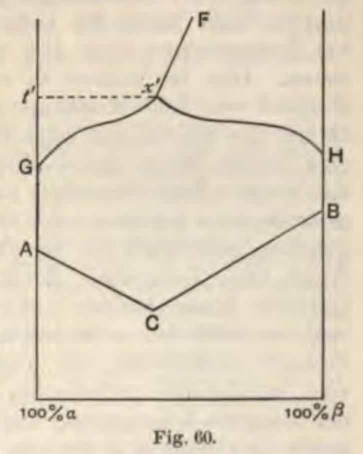


Fig. 60.

Das Diagramm, welches man erhält, wenn lie isomere Umwandlung nicht in meßbarer Zeit ei der Temperatur des Schmelzpunktes stattfindet, st von dem in Fig. 59 gegebenen etwas verschieden. n diesem Fall sind die beiden Gefrierpunktskurven AC und BC (Fig. 60) leicht zu realisieren, da in ler flüssigen Phase keine isomere Umwandlung tattfindet. Wenn aber bei einer höheren Temeratur, t', umkehrbare isomere Umwandlung stattnden kann, so ändert sich die Zusammensetzung er flüssigen Phase, bis beim Punkt x' Gleichgewicht ntritt, und die Zusammensetzung der Flüssigkeit bei höheren Temperaturen wird rch die Kurve $x'F$ dargestellt. Unterhalb der Temperatur t' ist die Lage der eichgewichtskurve hypothetisch, aber mit fallender Temperatur nimmt die Umndlungsgeschwindigkeit ab und wird schließlich praktisch gleich Null. Die

Gleichgewichtskurve zerfällt daher in die beiden Zweige $x'G$ und $x'H$. Bei Temperaturen zwischen G und t' kann die α-Modifikation eine isomere Umwandlung erleiden, die zu einem Punkt auf der Kurve Gx' führt, und die β-Modifikation kann eine isomere Umwandlung erleiden, die zu einem Punkt auf der Kurve Hx' führt. Es wird daher nicht von jeder Seite her derselbe Gleichgewichtszustand erreicht, und wir haben es daher nicht mit wahrem, sondern mit falschem Gleichgewicht zu tun (S. 3). Unterhalb der Temperaturen G und H findet eine isomere Umwandlung in meßbarer Zeit nicht statt. Auf eine nähere Diskussion der Gleichgewichte in solchen Systemen wollen wir nicht eingehen, weil sie nicht Systeme in wahrem Gleichgewicht sind und weil sich die Temperatur, bei welcher wahres Gleichgewicht mit meßbarer Geschwindigkeit eintreten kann, unter dem Einfluß katalytischer Agentien ändert[1]). Beispiele solcher Systeme finden sich ohne Zweifel bei optisch aktiven Substanzen, bei denen die beiden Isomeren beim Schmelzpunkt anscheinend vollkommen stabil sind. Bei solchen Substanzen findet bekanntlich auch isomere Umwandlung durch Einwirkung katalytischer Agentien (Racemisation) statt.

Umwandlung der instabilen in die stabile Form. — Die stabile Modifikation in der Nähe des Schmelzpunktes ist, wie bereits gesagt, diejenige, welche beim natürlichen Gefrierpunkt mit der flüssigen Phase im Gleichgewicht ist. Bei polymorphen Substanzen schmilzt, wie wir gesehen haben (S. 24) diejenige Form, welche in der Nähe des Schmelzpunktes stabil ist, bei der höheren Temperatur. Dies war eine Konsequenz der Tatsache, daß die beiden polymorphen Formen beim Schmelzpunkt identische flüssige Phasen gaben. In dem vorliegenden Falle gilt jedoch diese Regel nicht, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil die flüssige Phase, welche man durch das Schmelzen der einen Modifikation erhält, nicht immer notwendig mit derjenigen identisch ist, welche man durch das Schmelzen der anderen Modifikation erhält. Bei isomeren Substanzen kann daher die Form von niedrigerem Schmelzpunkt die stabilere sein, und wo dieses Verhalten beobachtet wird, ist es ein Zeichen, daß die beiden Formen isomer (oder polymer) und nicht nur polymorph im obigen Sinne sind[2]). Ein Beispiel hiervon bilden die isomeren Benzaldoxime (S. 126).

Da in Fig. 59 die α-Modifikation als die stabile Form dargestellt ist, so ist die Umwandlung der β-Form in die α-Form bei allen Temperaturen abwärts bis zum Umwandlungspunkt möglich. Bei Temperaturen unter dem eutektischen Punkt findet die Umwandlung ohne Bildung einer flüssigen Phase statt, bei Temperaturen über dem eutektischen Punkt dagegen kann Verflüssigung eintreten. Dies ist leichter zu verstehen, wenn man durch einen Punkt zwischen C und B eine Linie konstanter Temperatur, HK, zieht. Wenn dann die β-Modifikation eine hinreichend lange Zeit auf dieser Temperatur gehalten wird, so entsteht eine gewisse Menge der α-Modifikation, und wenn die Zusammensetzung des Gemisches den Punkt H erreicht hat, so wird Schmelzung eintreten. Wenn die Temperatur konstant gehalten wird, so wird in der flüssigen Phase so lange isomere Umwandlung stattfinden, bis der Gleichgewichtspunkt für diese Temperatur erreicht ist. Wenn diese Temperatur höher als der natürliche Schmelzpunkt ist, so wird das Gemisch flüssig bleiben. Wenn sie aber unter dem natürlichen Schmelzpunkt liegt, so wird die α-Modifikation ausgeschieden werden, wenn das System den Zustand erreicht hat, der durch denjenigen Punkt der Kurve AC repräsentiert wird, welcher der betreffenden Temperatur entspricht. Bei weiterem Fortschreiten der isomeren Umwandlung steigt der Gefrierpunkt des Systems, bis er den natürlichen Gefrierpunkt D erreicht. Ebenso tritt, wenn die α-Modifikation auf einer Temperatur über derjenigen des Punktes D gehalten wird, schließlich Schmelzung

---

[1]) Wegen einer Diskussion solcher Systeme siehe ROOZEBOOM, Zeitschr. phys. Chem. a. a. O.

[2]) Siehe BANCROFT, a. a. O., S. 147; WEGSCHEIDER, Sitzungsber. Wien. Akad. **1902**, **110**, 908.

und das System erreicht schließlich wieder den durch D repräsentierten End-
tand[1]).

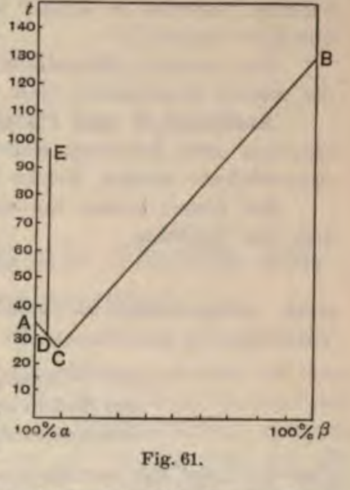


Fig. 61.

Beispiele. — Benzaldoxime. Die soeben n theoretischem Standpunkt aus diskutierten Be- ehungen werden durch eine kurze Beschreibung niger experimentell untersuchten Fälle klarer erden. Als ersten Fall wollen wir die beiden omeren Benzaldoxime betrachten[2]):

$C_6H_5 \cdot C \cdot H$ ‖ $HO \cdot N$	$C_6H_5 \cdot C \cdot H$ ‖ $N \cdot OH$
enzantialdoxim (α-Modifikation).	Benzsynaldoxim (β-Modifikation).

Fig. 61 gibt eine graphische Darstellung der rhaltenen Resultate.

Der Schmelzpunkt der α-Modifikation ist 4—35°, der Schmelzpunkt der instabilen β-Modi- kation 130°. Die Gefrierpunktskurven AC und BC urden durch Bestimmung der Gefrierpunkte ver- chiedener Gemische von bekannter Zusammen- etzung erhalten. Die so erhaltenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle gegeben.

Gramm der α-Modifikation in 100 g des Gemisches	Gefrierpunkt
26,2	101°
49,2	79°
73,7	46°
91,7	26,2°
95,0	28,6°
96,0	30,0°

Der eutektische Punkt C liegt bei 25—26°, und der natürliche Gefrierpunkt t 27,7°. Die Gleichgewichtskurve DE wurde ermittelt, indem die flüssigen emische auf verschiedene Temperaturen bis zum Eintritt des Gleichgewichtes rhitzt und dann schnell abgekühlt wurden. In allen Fällen war der Gefrier- unkt praktisch derjenige des Punktes D. Hieraus geht hervor, daß die Gleich-

[1]) Es mag hier erwähnt werden, daß KNORR (Annalen, 1896, **293**, 88) den Ausdruck tabilitätsgrenze eingeführt hat, um diejenige Temperatur zu bezeichnen, oberhalb deren Ver- üssigung und isomere Umwandlung stattfindet. Wie der Ausdruck von KNORR und anderen ebraucht wird, ist der Sinn desselben etwas unbestimmt, da er nicht zur Bezeichnung derjenigen emperatur benutzt wird, bei welcher diese Umwandlungen eintreten können, sondern zur ezeichnung der Temperatur, bei welcher die Umwandlung schnell vor sich geht (siehe Annalen, 93, 91); und die Einführung einer unbestimmten Umwandlungsgeschwindigkeit macht auch die emperatur der Stabilitätsgrenze etwas unbestimmt. Die Unbestimmtheit des Ausdruckes wird ich noch dadurch erhöht, daß die „Grenze" durch katalytische Agentien verändert werden kann. ie stabile Modifikation kann, wie wir gesehen haben, immer bei Temperaturen über dem türlichen Gefrierpunkt, aber nicht unter diesem Punkt eine isomere Umwandlung erleiden d schmelzen. Ferner kann die weniger stabile Modifikation bei Temperaturen über dem tektischen Punkt isomere Umwandlung erleiden und flüssig werden, dagegen wird sie bei mperaturen unter diesem Punkt nicht flüssig. Nach Ansicht des Verfassers würde es bestimmter in, diese beiden Punkte — den natürlichen Gefrierpunkt und den eutektischen Punkt — die ht durch katalytische Agentien verändert werden, mit den „Stabilitätsgrenzen" der stabilen v. instabilen Modifikation zu identifizieren. Hierdurch würde der Ausdruck eine ganz bestimmte deutung bekommen. Bei denjenigen Substanzen, die bei der Temperatur des Schmelzpunktes ne merkliche isomere Umwandlung erleiden, würden die Stabilitätsgrenzen die Punkte G und H, . 60, sein.

[2]) CAMERON, Journ. Physical. Chem. 1898, **2**, 409.

gewichtskurve eine gerade Linie parallel zur Temperaturachse sein muß, und daher ist die isomere Umwandlung der beiden Benzaldoxime nicht von Wärmewirkung begleitet (S. 123). Dasselbe Verhalten ist auch beim Acetaldoxim beobachtet worden [1]).

Die isomeren Benzaldoxime sind auch deshalb von Interesse, weil bei ihnen die stabile Modifikation den niedrigeren Schmelzpunkt hat (S. 126).

Acetaldehyd und Paraldehyd. — Als zweites Beispiel des Gleichgewichtes zwischen zwei Isomeren wollen wir die zwei isomeren (polymeren) Formen des Acetaldehyds wählen, welche neuerdings eingehend untersucht worden sind [2]).

Bei diesen beiden Substanzen findet bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam die Reaktion

$$3\,CH_3 \cdot CHO \rightleftarrows (CH_3 \cdot CHO)_3$$

statt. Infolgedessen ist es möglich, die Gefrierpunktskurven von Acetaldehyd und Paraldehyd zu bestimmen. Die drei wichtigsten Punkte dieser Kurven (Fig. 62) sind

der Schmelzpunkt des Acetaldehyds	$-118{,}45^0$
der Schmelzpunkt des Paraldehyds	$+\ 12{,}55^0$
der eutektische Punkt	$-119{,}9^0$.

Um die Lage des natürlichen Schmelzpunktes zu bestimmen, war es infolge der Langsamkeit der Umwandlung nötig, einen Katalysator anzuwenden, um die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt, zu erhöhen. Zu diesem Zwecke diente ein Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. In Gegenwart einer Spur dieser Substanz vollzieht sich die isomere Umwandlung bis zum Gleichgewichtszustand sehr schnell. Es wurde sowohl vom geschmolzenen Paraldehyd, als auch vom Acetaldehyd ausgegangen, und in beiden Fällen wurde derselbe Gefrierpunkt, nämlich 6,75° erhalten. Die feste Phase ist Paraldehyd. Die Temperatur 6,75° ist daher der natürliche Gefrierpunkt, und Paraldehyd, die feste Phase, welche bei dieser Temperatur mit der flüssigen im Gleichgewicht ist, ist die stabile Form.

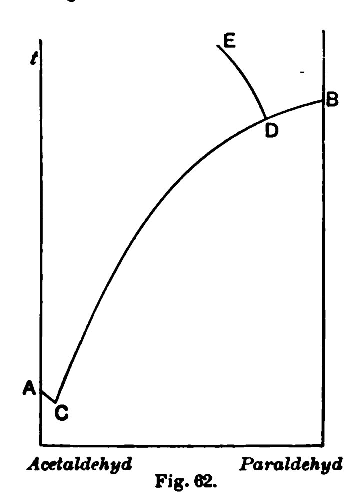


Fig. 62.

Was die Änderung des Gleichgewichtes mit der Temperatur betrifft, so wurde gefunden, daß die flüssige Phase beim natürlichen Gefrierpunkt 11,7 Molekülprozente Acetaldehyd enthält, während bei der Temperatur 41,6° die Flüssigkeit 46,6 Molekülprozente Acetaldehyd enthält. Mit steigender Temperatur findet also eine erhöhte Bildung von Acetaldehyd oder eine Verminderung der Polymerisation statt. Dies steht mit der Tatsache in Einklang, daß die Polymerisation des Acetaldehyds von Wärmeentwicklung begleitet ist.

Es mag schließlich noch erwähnt werden, daß bei der Temperatur 41,6° der Dampfdruck der Gleichgewichtsmischung gleich dem Atmosphärendruck ist. Bei dieser Temperatur siedet also die Gleichgewichtsmischung (die man augenblicklich mit Hilfe einer Spur Schwefelsäure erhält) [3]).

---

[1]) Carveth, Journ. Physical. Chem. 1898, **2**, 159.

[2]) Hollmann, Zeitschr. phys. Chem. 1903, **49**, 129.

[3]) Weitere Beispiele der Anwendung der Phasenregel auf isomere Substanzen findet man im Journ. Physical. Chem., Bd. **2** u. ff. Findlay, Journ. Chem. Soc. **1904**, **85**, **403**.

Zwölftes Kapitel.

Anwendung der Phasenregel auf das Studium von Systemen aus zwei Komponenten.

In diesem Schlußkapitel über die Systeme aus zwei Komponenten soll kurz auseinandergesetzt werden, in welcher Weise man die Phasenregel benutzt hat, um eine Anzahl von Problemen aufzuklären, die mit den Gleichgewichten zwischen zwei Komponenten zusammenhängen, und wie man sie benutzt hat, um die experimentell festgestellten Tatsachen zu interpretieren. Dies wird den praktischen Wert der Phasenregel deutlicher hervortreten lassen und die Anwendung derselben auf andere Fälle erleichtern.

Das Interesse und die Bedeutung der Untersuchungen über die Bedingungen des Gleichgewichtes zwischen zwei Substanzen liegt nicht nur in der Ermittlung der Bedingungen für die stabile Existenz der beteiligten Substanzen, sondern auch in der Frage, ob zwischen diesen beiden Komponenten chemische Einwirkung stattfindet oder nicht, und wenn Vereinigung stattfindet, in der Ermittlung der Natur der entstehenden Verbindungen und der Grenzen ihrer Existenz. Bei allen derartigen Untersuchungen leistet die Phasenregel ausgezeichnete Dienste, weil sie sozusagen einen Prüfstein bildet, durch den der Charakter des Systems bestimmt werden kann und weil aus der Form der erhaltenen Gleichgewichtskurven Schlüsse über die Natur der chemischen Vorgänge gezogen werden können. Zur weiteren Erläuterung der Anwendung der Prinzipien der Phasenlehre sollen Beispiele aus Untersuchungen über die gegenseitige Einwirkung organischer Substanzen, über die Gleichgewichte zwischen optisch aktiven Verbindungen und über Legierungen herangezogen werden.

Übersicht über die verschiedenen Systeme aus zwei Komponenten. — Bevor wir zur Betrachtung der Anwendung der Phasenregel zur Untersuchung einzelner Probleme übergehen, wird es zweckmäßig sein, die verschiedenen Typen des Gleichgewichtes, die wir bereits kennen gelernt haben, zusammenzustellen und untereinander zu vergleichen, damit wir diese charakteristischen Kurven zur Interpretation der durch Versuche ermittelten Kurven benutzen können.

Bei der Untersuchung der Gleichgewichte zwischen zwei Komponenten erhält man drei Hauptklassen von Kurven, je nachdem

1. keine Vereinigung der Komponenten stattfindet,
2. die Komponenten bestimmte chemische Verbindungen bilden können,
3. die Komponenten in Form von Mischkristallen ausgeschieden werden.

Die verschiedenen Typen von Kurven, welche man in diesen drei Fällen erhält, sind durch die Figuren 63, 64 und 65 dargestellt. Diese verschiedenen Diagramme repräsentieren die ganze Reihe der Gleichgewichte vom Schmelzpunkt der einen Komponente (*A*) bis zum Schmelzpunkt der anderen Komponente (*B*). Die Kurven repräsentieren in allen Fällen die Zusammensetzung der Lösung oder Phase von veränderlicher Zusammensetzung, indem die Temperatur auf der einen und die Zusammensetzung auf der anderen Achse gemessen wird.

Wir wollen jetzt die charakteristischen Merkmale der verschiedenen kurz rekapitulieren.

Wenn keine feste, chemische Verbindung der beiden Kompo entsteht, so ist die allgemeine Form der Gleichgewichtskurve die Kurve I in Fig. 63. Typus I ist fachste Form aller Kurven steht, wie aus dem Diag ersehen ist, nur aus zwei AC und BC, die in dem zusammentreffen, der dem Schmelzpunkt der beiden Kompo liegt. Die feste Phase mit den Lösungen AC im gewicht ist, ist reines jenige, welche mit BC im gewicht ist, reines B. eutektische Punkt. beim eutektischen Pu

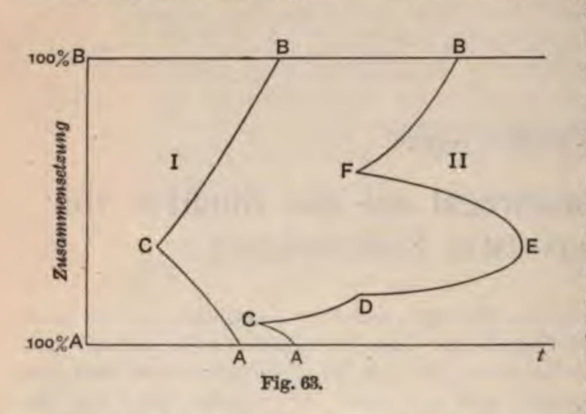


Fig. 63.

Lösung vollständig ohne Temperaturänderung erstarrt, ist doch die feste welche ausgeschieden wird, keine homogene feste Phase, sondern ein oder ein Konglomerat von zwei festen Komponenten. Der eutektisch repräsentiert daher nicht den Schmelzpunkt oder Gefrierpunk Verbindung, sondern eines Gemisches (S. 74).

Die Kurve II, Fig. 63, wird erhalten, wenn zwei flüssige Phasen e C ist der eutektische Punkt, D und F sind Umwandlungspunkte, bei de Phasen, eine feste, zwei flüssige und eine dampfförmige, koexistieren DEF repräsentiert die Änderung in der Zusammensetzung der beiden Phasen mit steigender Temperatur. Diese Kurve kann auch die um Form haben, so daß der kritische Lösu unter den Umwandlungspunkten D und

In der zweiten Klasse von Systemen d. h. wenn chemische Vereinigung de ponenten zu einer festen Verbindun findet, sind auch wieder zwei Typen zu un den, je nachdem die entstandene Verbindu echten Schmelzpunkt hat (d. h. im Gleichge einer Lösung von derselben Zusammenset stieren kann) oder nur eine partielle Schme leidet, d. h. einen Umwandlungspunkt au

Wenn eine Verbindung entsteht, d echten Schmelzpunkt besitzt, so hat die gewichtskurve die allgemeine Form der Fig. 64. A, B und D sind beziehungsw Schmelzpunkte von reinem A, reinem B der Verbindung $A_x B_y$. AC ist die Gefri kurve von A in Gegenwart von B, BE von B in Gegenwart von A. DC und die Gefrierpunktskurven der Verbindung i

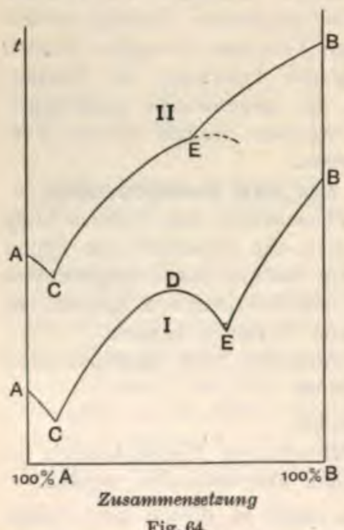


Fig. 64.

wart einer Lösung, die einen Überschuß von einer der beiden Kompone hält. C und E sind eutektische Punkte, bei denen Gemische von A u beziehungsweise von B und $A_x B_y$ als festen Phasen in Berührung mit de koexistieren können. Die Kurve CDE kann groß oder klein sein, Schmelzpunkt D der Verbindung kann über oder unter dem Schmelzpu

der Komponenten oder auch zwischen denselben liegen. Wenn mehr als eine Verbindung entstehen können, so erhält man eine Reihe von Kurven von ähnlicher Form wie *CDE* (S. 94).

Wenn anderseits die Verbindung bei einer Temperatur unterhalb ihres Schmelzpunktes in eine andere feste Phase übergeht, so ergibt sich eine Kurve von der Form II, Fig. 64. Dies entspricht dem Fall, in welchem eine Verbindung als feste Phase nur in Berührung mit Lösungen existieren kann, die einen Überschuß von einer der Komponenten enthalten. Die metastabile Fortsetzung der Gleichgewichtskurve für die Verbindung ist durch die punktierte Linie angegeben, deren Gipfel der echte Schmelzpunkt der Verbindung sein würde. Bevor aber diese Temperatur erreicht wird, hört die Existenzfähigkeit dieser festen Verbindung in Berührung mit Lösung auf, und beim Punkt *E* findet Umwandlung in eine andere feste Phase statt (vgl. S. 83). Dieser Punkt bezeichnet daher die Grenze der Existenz der Verbindung $A_x B_y$. Wenn eine Reihe von Verbindungen entstehen kann, von denen keine einen echten Schmelzpunkt besitzt, so erhält man eine Reihe von Kurven, die kein Temperaturmaximum aufweisen, und es gibt nur e i n e n eutektischen Punkt. Die Grenzen der Existenz jeder Verbindung werden durch einen Knick in der Kurve bezeichnet (vgl. S. 89).

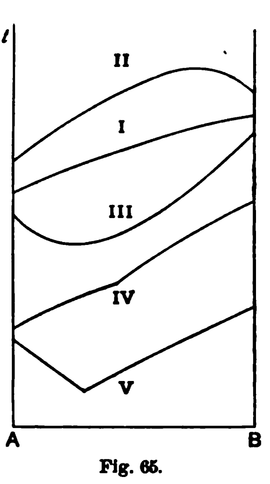


Fig. 65.

In der dritten Klasse von Systemen endlich, in welcher Mischkristalle entstehen können, können fünf verschiedene Typen von Kurven erhalten werden, deren Formen durch Fig. 65 veranschaulicht werden. Die drei ersten Typen, Kurve I, II und III, unterscheiden sich von den vorhergehenden Klassen dadurch, daß sie kontinuierlich sind. Sie besitzen keinen eutektischen Punkt und keinen Umwandlungspunkt. Kurve II hat einige Ähnlichkeit mit der Schmelzpunktskurve einer Verbindung (z. B. *CDE*, Fig. 64, I), unterscheidet sich aber von dieser sehr deutlich dadurch, daß sie nicht in eutektischen Punkten endet.

Im Falle der Bildung einer Verbindung bleibt ferner die Zusammensetzung der festen Phase die ganze Kurve zwischen den eutektischen Punkten hindurch unverändert. Wenn dagegen Mischkristalle entstehen, so ändert sich die Zusammensetzung der festen Phase mit der Zusammensetzung der flüssigen Lösung. Beim Durchgang durch das Maximum erleiden die relativen Mengen von *A* und *B* in der festen und der flüssigen Phase eine Veränderung. Auf der einen Seite des Maximums enthält die feste Phase relativ mehr *A* und auf der anderen Seite des Maximums relativ mehr *B* als die flüssige Phase. Wenn endlich Mischkristalle entstehen, so ändert sich die Temperatur, bei welcher vollständige Erstarrung eintritt, wenn sich die Zusammensetzung der Lösung ändert. Im Falle der Bildung von Verbindungen dagegen ist die Temperatur der vollständigen Erstarrung für alle Lösungen ein eutektischer Punkt.

Der dritte Kurventypus, Fig. 65, unterscheidet sich in ähnlicher Weise von der gewöhnlichen eutektischen Kurve, Fig. 63, I, mit der sie eine gewisse Ähnlichkeit hat. Während bei der letzteren der eutektische Punkt die Temperatur der vollständigen Erstarrung aller Lösungen ist, ist im Falle der Bildung gemischter Kristalle der Punkt des Temperaturminimums nur der Erstarrungspunkt von Lösungen, die eine einzige bestimmte Zusammensetzung, nämlich diejenige des Minimalpunktes besitzen. Für alle anderen Lösungen ist die Temperatur der vollständigen Erstarrung verschieden. Bei der einfachen eutektischen Kurve bleibt ferner die feste Phase, welche sich aus den durch beide Kurven repräsentierten Lösungen ausscheidet, die ganze Kurve hindurch dieselbe. Die Zusammensetzung der Mischkristalle

...sammensetzung der flüssigen Phase. ...nenten in der festen und in der ... durch das Minimum um[1]).

... IV, Fig. 65, vom Typus II, Fig. 64 ... eutektischen Punkt aufweist und ... beiden Seiten des Umwandlungspu... ...derung der flüssigen Phase erleidet. ... zeigt, unterscheidet sich von de... ... der eutektische Punkt nicht den ... Lösungen bildet, und dadurch, daß ... mit der Zusammensetzung der ...

... allgemeinen Typen der Gleichgewic... Musterkurven, mit denen ander... ... werden können, und die Ve... ... der Gleichgewichte zwischen d...

...ganische Verbindungen.

... Phasenregel auf die Untersuchung de... ...dungen angewandt, und in Fig. ... sind einige der Resultate ... ziert, die man erzielt ha... Fig. 66, die Gefrierpu... (Gleichgewichtskurve) für ... phenol und *p*-Toluidin. ... Kurve des einfachsten ... (Typus I, Fig. 63), in ... zwei Zweige in einem eu... Punkt zusammentreffen. ... Phase im Gleichgewicht ... Lösungen, die durch ... seitigen Kurvenzweig re... werden, war *o*-Nitrophenol ... punkt 44,1°), diejenige i... ... den rechtsseitigen Zweig re... ... 43,3°). Beim eutektischen Pun... ... der flüssigen Phase koexistie... ... *o*-Nitrophenol und *p*-Toluidi... ... festen chemischen Verbindu...

... Kurve mag auf die interessante Tat... ... Substanz, welche durch Abkühlen de... ... erzeugt wird, zwar annähernd die Z... ... Mengen Phenol und Toluidin ... aber trotzdem ein Gemisch ist. ... sind zwar in der Regel nicht in ... aber es ist kein Grund vorhande... ... man darf daher in solchen Fälle... ...nommen[3].

[1] ... Phys. Chem. 1899. 30. 410.
[2] ... 1903. 83. 821.
[3] ... Gazz. chim. ital. 1897. 27. 481.

Fig. 67 anderseits zeigt mit Bestimmtheit die Abscheidung einer festen chemischen Verbindung von Phenol und α-Naphthylamin an[1]) (vgl. Kurve I, Fig. 64).

Phenol gefriert bei 40,4°, aber Hinzufügung von α-Naphthylamin erniedrigt den Gefrierpunkt der Kurve *AC* entsprechend. Bei *C* (16,0°) scheidet sich die Verbindung $C_6H_5OH \cdot C_{10}H_7NH_2$ ab und das System wird invariant. Wenn die Menge des Amins erhöht wird, so steigt die Gleichgewichtstemperatur, indem die feste Phase jetzt die Verbindung ist. Bei *D* geht die Kurve durch ein Maximum (28,8°), bei welchem die feste und die flüssige Phase dieselbe Zusammensetzung haben. Dies ist der Schmelzpunkt der Verbindung. Weitere Hinzufügung des Amins erniedrigt die Gleichgewichtstemperatur, bis sich bei *E* festes α-Naphthylamin ausscheidet und ein zweiter eutektischer Punkt (24,0°) erhalten wird. *BE* ist die Gefrierpunktskurve von α-Naphthylamin in Gegenwart von Phenol, und der Gefrierpunkt des reinen Amins ist 48,3°.

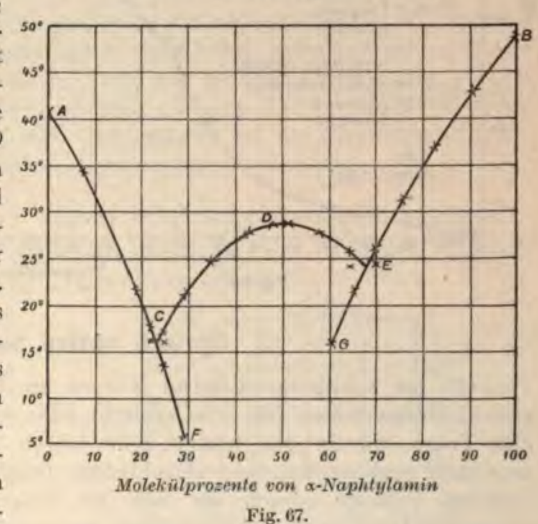


Fig. 67.

Infolge der großen Langsamkeit, mit welcher die Verbindung von Phenol und Naphthylamin kristallisiert, ist es möglich gewesen, die Gefrierpunktskurven des Phenols und des Amins bis zu Temperaturen zu verfolgen, die beträchtlich unterhalb der eutektischen Punkte liegen, wie es die Kurven *CF* und *EG* zeigen.

Phenol kann sich auch mit *p*-Toluidin in äquimolekularen Mengen verbinden, und diese Verbindung ist deshalb von Interesse, weil sie in zwei kristallinischen Formen existiert, die bei 28,5° und 30° schmelzen. Jede dieser beiden Formen muß nun ihre eigene Gleichgewichtskurve haben, und man hat gefunden, daß daher der mittlere Teil der Gefrierpunktskurve, wie Fig. 68 zeigt, verdoppelt ist[2]).

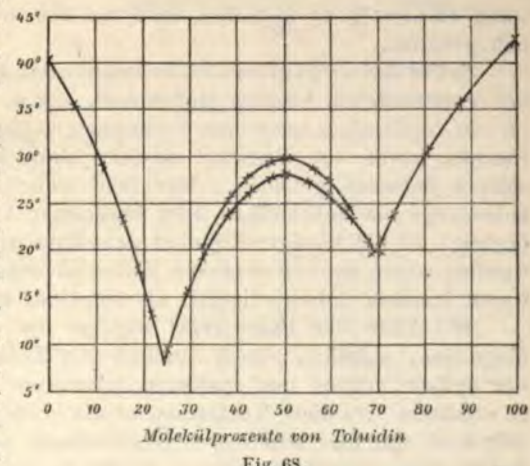


Fig. 68.

In Fig. 69[3]) endlich ist eine Kurve gegeben, die der Kurve II, Fig. 64, entspricht. Pikrinsäure und Benzol können eine feste, chemische Verbindung bilden, die aber nur in Berührung mit Lösungen existieren kann, die einen Überschuß von Benzol enthalten. Wenn die Temperatur gesteigert wird, so wird ein Punkt (*K*) erreicht, bei welchem die Verbindung unter Ausscheidung von fester Pikrin-

[1]) Philip, a. a. O., S. 826.
[2]) Philip, a. a. O., S. 829; vgl. die Kurven für Jodmonochlorid, Fig. 42, S. 100.
[3]) Kuriloff, Zeitschr. phys. Chem. 1897, **23**, 676.

mische Verbindung einen höheren, im anderen Fall einen niedrigeren Schmelzpunkt als die aktiven Formen.

Bei partiell racemischen Verbindungen (d. h. Verbindungen eines Racemats mit einer optisch aktiven Substanz) ist der Kurventypus derselbe, aber die Kurve ist nicht symmetrisch. Eine solche Kurve ist bei den *l*-Menthylestern der *d*- und *l*-Mandelsäure gefunden worden (Fig. 72)[1]. Der Gefrierpunkt des *d*-Mandelsäure-*l*-Menthylesters liegt bei 97,2°, der des *l*-Mandelsäure-*l*-Menthylesters bei 77,6°, und der des *r*-Mandelsäure-*l*-Menthylesters bei 83,7°. Wie aus der Figur ersichtlich, ist der Gipfel der Kurve für den partiell racemischen Ester sehr flach, was schon auf eine weitgehende Zersetzung der flüssigen Verbindung in ihre Bestandteile bei der Schmelztemperatur hindeutet.

III. Die inaktive Substanz ist ein pseudoracemischer Mischkristall.

Wenn die aktiven Komponenten Mischkristalle bilden können, so hat die Gefrierpunktskurve eine der in Fig. 65 gegebenen Formen. Der inaktive Mischkristall, welcher 50 Prozent der Rechtsverbindung und 50 Procent der Linksverbindung enthält, wird als pseudoracemischer Mischkristall bezeichnet[2]. Bis jetzt sind nur Kurven vom Typus I und II beobachtet worden.

Beispiele. — Die beiden aktiven Kampferoxime sind deshalb von Interesse, weil sie eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen bilden, die alle denselben Schmelzpunkt haben. Die Kurve, welche man in diesem Falle erhält, ist daher eine gerade Linie, welche die Schmelzpunkte der reinen aktiven Komponenten verbindet. Der Schmelzpunkt der aktiven Isomeren und der ganzen Reihe von Mischkristallen ist 118,8°.

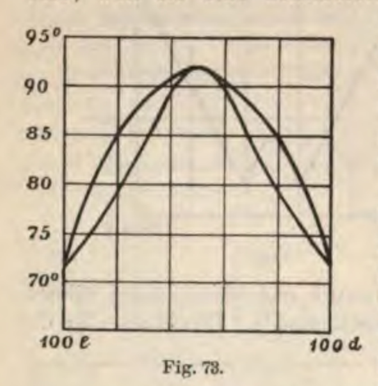


Fig. 73.

Auch bei den Carvoximen entstehen Mischkristalle, aber die Gleichgewichtskurve zeigt in diesem Falle ein Maximum (Fig. 73). Bei diesem Maximalpunkt haben die feste und die flüssige Lösung dieselbe Zusammensetzung. Da die Kurve symmetrisch sein muß, so muß dieser Maximalpunkt eintreten, wenn die Lösung 50 Prozent von jeder Komponente enthält, die infolgedessen inaktiv sein muß. Dieser inaktive Mischkristall schmilzt und erstarrt bei derselben Temperatur und verhält sich daher wie eine chemische Verbindung (S. 117). Der Schmelzpunkt der aktiven Verbindung ist 72°, der Schmelzpunkt des inaktiven pseudoracemischen Kristalls 91,4°.

Umwandlungen. — Die Schlüsse, welche aus den Schmelzkurven über die Natur der entstehenden inaktiven Substanzen gezogen werden können, gelten, wie bereits bemerkt wurde, nur für die Nähe der Schmelzpunkte. Bei Temperaturen unter dem Schmelzpunkt kann Umwandlung eintreten, z. B. ein Racemat kann in ein *dl*-Gemisch zerfallen, oder ein pseudoracemischer Kristall kann eine racemische Verbindung bilden. Wir werden später Beispiele von racemischen Verbindungen kennen lernen, die sich bei einem bestimmten Umwandlungspunkt in ein *dl*-Gemisch verwandeln. Der pseudoracemische Mischkristall von Kampferoxim ist ein Beispiel der zweiten Umwandlung. Bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes bilden die beiden aktiven Kampferoxime nur Mischkristalle, aber keine Verbindung, dagegen entsteht bei Temperaturen unter 103° eine racemische Verbindung. Bei dieser Temperatur verwandelt sich der pseudoracemische Mischkristall in eine racemische Verbindung. Auch bei den anderen Mischkristallen findet

[1] A. Findlay und Evelyn M. Hickmans.
[2] Kipping und Pope, Journ. Chem. Soc. 1897. 71, 993.

mwandlung in Racemat und aktive Komponente (im Überschuß) statt, wenn auch ei einer niedrigeren Temperatur als bei dem inaktiven Mischkristall. Obgleich ies Verhalten von großer Wichtigkeit ist, muß dieser kurze Hinweis hier genügen[1]).

3. Legierungen.

Eine besonders wichtige Klasse von Substanzen, bei deren Studium die Phasen-egel ausgezeichnete Dienste geleistet hat, sind die als Legierungen bezeichneten Ge-nische oder Verbindungen von Metallen. Man hat verschiedene Methoden angewandt, m die Natur dieser Körper zu erforschen, aber eine der wichtigsten besteht jedenfalls n der Ermittlung des Charakters der Gefrierpunktskurve, da, wie wir bereits wissen, us der Form dieser Kurve wichtige Schlüsse über die Natur der festen Substanzen ezogen werden können, die sich aus dem geschmolzenen Gemisch ausscheiden.

Es ist zwar nicht möglich, hier die experimentellen Resultate und die zu-veilen sehr verwickelten Beziehungen, die das Studium der Legierungen zutage efördert hat, eingehend zu behandeln, aber diese Körper müssen doch teils vegen des wissenschaftlichen Interesses und teils wegen ihrer Bedeutung für die ndustrie hier kurz besprochen werden[2]).

Wir haben bereits gesehen, daß es in den Systemen aus zwei Komponenten lrei Haupttypen von Gefrierpunktskurven gibt, je nachdem die reinen Kom-onenten aus der geschmolzenen Masse auskristallisieren, die Komponenten eine der mehrere feste Verbindungen bilden oder die Komponenten Mischkristalle ilden. Auch bei den Metallen finden sich Repräsentanten dieser drei Klassen.

1. Die Komponenten scheiden sich im reinen Zustand aus.

In diesem Falle ist die Gefrierpunktskurve von dem einfachen Typus ig. 63, I. Derartige Kurven hat man bei verschiedenen Metallpaaren, z. B. Zink nd Kadmium, Zink und Aluminium, Kupfer und Silber (HEYCOCK und NEVILLE), inn und Zink, Wismut und Blei (GAUTIER) und in anderen Fällen erhalten. Aus eschmolzenen Gemischen, die durch den einen Zweig der Gefrierpunktskurve argestellt werden, wird das eine Metall, und aus den durch den anderen Zweig argestellten Gemischen wird das andere Metall ausgeschieden. Beim eutektischen unkt erstarrt die geschmolzene Masse zu einem heterogenen Gemisch der eiden festen Metalle, der sogenannten eutektischen Legierung. Eine solche egierung schmilzt daher bei einer bestimmten Temperatur, die tiefer liegt als er Schmelzpunkt jedes der beiden reinen Metalle.

Die folgende Tabelle gibt die Temperatur und die Zusammensetzung der lüssigkeit beim eutektischen Punkt für drei Paare von Metallen an.

	Temperatur	Zusammensetzung der Flüssigkeit
Zink-Kadmium . .	264,5°	73,5 Atomprozente Kadmium
Zink-Aluminium . .	380,5°	11 " Aluminium
Kupfer-Silber . . .	778°	40 " Kupfer

[1]) Siehe ROOZEBOOM, Zeitschr. phys. Chem. 1899, **28**, 512; ADRIANI, daselbst, 1900, **33**, 473; 1901, **36**, 168.

[2]) Aus der Literatur über diesen Gegenstand ist besonders hervorzuheben: ROBERTS-AUSTEN und STANSFIELD: „Sur la constitution des alliages métalliques" in den Rapports du ongrès international de physique, 1900, I, 363; J. A. MATHEWS, Journ. of the Franklin Inst. 902; GAUTIER, Compt. rend. 1896, **123**, 109; ROBERTS-AUSTEN „Reports of the Alloys esearch Committee" in Jour. Inst. Mechan. Engineers von 1891 bis 1904 und die im Journ. hem. Soc. und in den Trans. Roy. Soc. veröffentlichten Abhandlungen von HEYCOCK und NEVILLE, uch NEVILLE, Reports of the British Association, 1900, S. 131; die metallographischen Unter-uchungen von TAMMANN und seinen Schülern, Zeitschr. anorg. Chem. Band 40 u. ff., sowie auch ie Untersuchungen von KURNAKOFF und andern, ebendaselbst, und namentlich diejenigen von HEPHERD, Journ. Physical. Chem. Band 8. Eine Bibliographie der Arbeiten über Legierungen ndet sich in der Zeitschr. anorg. Chem. 1903, **35**, 249. Siehe auch die schöne Zu-sammenstellung von HEYN in LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFFERs Physik.-chem. Tabellen 905 (3. Aufl.), S. 296—308.

Die Schmelzpunkte der reinen Metalle sind: Zink 419°; Kadmium 322°; Silber 960°; Kupfer 1081°; Aluminium 650°.

2. Die beiden Metalle können eine oder mehrere Verbindungen bilden.

In diesem Falle werden nicht nur die Gefrierpunktskurven der reinen Metalle erhalten, sondern jede entstehende Verbindung hat ihre eigene Gefrierpunktskurve, die ein Maximum zeigt und beiderseits in einem eutektischen Punkt endet. Die einfachste Kurve von diesem Typus wird erhalten, wenn nur eine Verbindung entsteht, was bei Quecksilber und Thallium der Fall ist[1]). Die Kurve ist in Fig. 74 gegeben. Der Gipfel des mittleren Teils entspricht der Zusammensetzung $TlHg_2$. Ähnliche Kurven geben Nickel und Zinn, Aluminium und Silber und andere Metalle, wodurch die Bildung bestimmter Verbindungen zwischen diesen Metallpaaren angezeigt wird[2]).

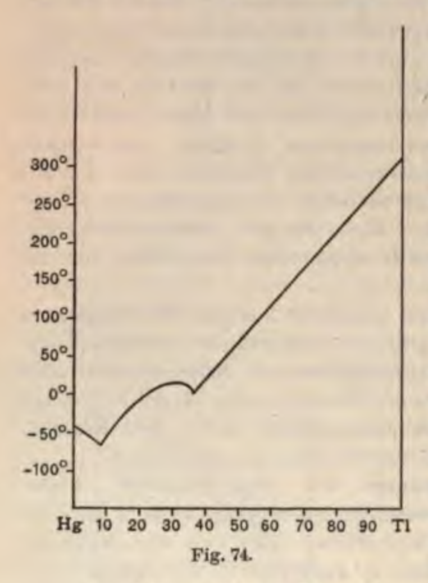


Fig. 74.

Eine Kurve, die zu demselben Typus gehört, die aber komplizierter ist, erhält man bei Gold und Aluminium[3]). In diesem Falle entstehen mehrere Verbindungen, von denen einige einen echten Schmelzpunkt besitzen, während andere nur einen Umwandlungspunkt aufweisen. Die Hauptverbindung ist $AuAl_2$, die fast genau denselben Schmelzpunkt wie reines Gold hat.

3. Die beiden Metalle bilden Mischkristalle (feste Lösungen).

Der einfachste Fall, in welchem die Metalle in einer festen Phase zusammenkristallisieren, findet sich bei Silber und Gold[4]). Die Erstarrungskurve ist in diesem Falle eine fast gerade Linie, welche die Gefrierpunkte der reinen Metalle verbindet (vgl. die Kurve I, Fig. 65, S. 131). Diese beiden Metalle können daher eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen bilden.

In manchen Fällen bilden jedoch die beiden Metalle nicht eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen. Bei Zink und Silber[5]) z. B. erhöht die Hinzufügung von Silber den Erstarrungspunkt des Gemisches, bis ein Umwandlungspunkt erreicht wird. Dies entspricht der Kurve IV, Fig. 65. Silber und Kupfer, ebenso Gold und Kupfer bilden nicht eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen, sondern die Erstarrungskurve zeigt einen eutektischen Punkt wie die Kurve V, Fig. 65.

Es können aber nicht nur diese drei verschiedenen Typen von Kurven, sondern auch Kombinationen derselben vorkommen. Die beiden Metalle können z. B. nicht nur Verbindungen bilden, sondern eins der Metalle kann Mischkristalle bilden, ohne sich im reinen Zustand auszuscheiden. In diesem Falle kann der Gefrierpunkt steigen (wie bei Silber und Zink) und einer der eutektischen Punkte kann fehlen.

Eisen-Kohlenstofflegierungen. — Von allen binären Legierungen sind vielleicht die wichtigsten die von Eisen und Kohlenstoff, Legierungen, die nicht aus zwei Metallen, sondern aus einem Metall und einem Nichtmetall bestehen.

---

[1]) Kurnakoff und Puschin, Zeitschr. anorg. Chem. 1902, **30**, 104.
[2]) Gautier, Bull. Soc. d'Encouragement, 1896, [5], **1**, 1312.
[3]) Heycock u. Neville, Phil. Trans. 1900, **194**, 201.
[4]) Gautier, a. a. O. Siehe auch Roberts-Austen und Rose, Proc. Roy. Soc. 1903, **71**, 161.
[5]) Heycock u. Neville, Journ. Chem. Soc. 1897, **71**, 414.

'egen der Wichtigkeit dieser Legierungen soll ein Versuch gemacht werden, ie wichtigsten Beziehungen, welche man gefunden hat, zu beschreiben.

Bevor wir jedoch dazu übergehen, die Anwendungen der Phasenregel auf as Studium der Eisen-Kohlenstofflegierungen zu diskutieren, sollen ganz kurz die ichtigsten Tatsachen besprochen werden, die dabei in Betracht kommen. Was as Metall selbst betrifft, so weiß man, daß es in drei verschiedenen festen allotropen Iodifikationen existiert, die als α-, β- und γ-Ferrit bezeichnet werden. Ebenso ie die beiden Modifikationen von Schwefel und von Zinn weisen diese verchiedenen Formen Umwandlungspunkte auf, bei denen die relative Stabilität der 'ormen wechselt. So ist der Umwandlungspunkt für α- und β-Ferrit ungefähr 80°; unterhalb dieser Temperatur ist die α-Form und oberhalb derselben die -Form stabil. Für β- und γ-Ferrit ist der Umwandlungspunkt ungefähr 870°, nd zwar ist die γ-Form die stabile Modifikation oberhalb dieser Temperatur.

Die verschiedenen Modifikationen des Eisens besitzen auch verschiedene igenschaften. So ist α-Ferrit magnetisch, aber er besitzt nicht die Eigenschaft, ohlenstoff zu lösen; β-Ferrit ist nichtmagnetisch und löst ebenfalls keinen Kohlentoff; γ-Ferrit ist wie β-Ferrit nichtmagnetisch, besitzt aber die Eigenschaft, Kohlentoff zu lösen und also feste Lösungen von Kohlenstoff in Eisen zu bilden.

Auch verschiedene Legierungen von Eisen und Kohlenstoff müssen unterchieden werden, zunächst der Hartstahl, welcher verschiedene Mengen Kohlentoff bis zu zwei Prozent enthält. Bei mikroskopischer Untersuchung erweisen ich diese Mischungen sämtlich als homogen; sie müssen daher als feste Lösungen on Kohlenstoff in Eisen (γ-Ferrit) betrachtet werden. Diesen Lösungen hat man len Namen Martensit gegeben. Perlit enthält ungefähr 0,8 Prozent Kohlenstoff md ist, wie sich bei mikroskopischer Untersuchung zeigt, ein heterogenes Genisch. Wenn der Perlit über 670° erhitzt wird, so wird er homogen und bildet Martensit. Endlich existiert eine bestimmte chemische Verbindung von Eisen und Kohlenstoff, Eisenkarbid oder Zementit, dessen Zusammensetzung der Formel Fe_3C entspricht.

Wir gehen jetzt zur Beschreibung der Anwendung der Phasenregel auf las Zweikomponentensystem Eisen-Kohlenstoff, sowie des Diagramms iber, welches zeigt, wie die verschiedenen Systeme zusammenhängen und vermittels lessen das Verhalten der verschiedenen Gemische unter gegebenen Bedingungen orausgesagt werden kann. Wenn auch über die Abgrenzung der verschiedenen Felder in diesem Diagramm kein Zweifel besteht, so ist es doch noch nicht geungen, über die Interpretation sämtlicher Kurven eine definitive Entscheidung zu treffen.

Die wichtigsten Beziehungen zwischen den Eisen-Kohlenstofflegierungen sind in Fig. 75 dargestellt[1]).

Die Kurve AC ist die Erstarrungskurve für Eisen[2]), BC die unbekannte Gefrierpunktskurve für Graphit. C ist ein eutektischer Punkt. Wir wollen nun von einem Gemische von Eisen und Kohlenstoff ausgehen, welches durch den Punkt x repräsentiert wird. Wenn die Temperatur erniedrigt wird, so wird ein Punkt y erreicht, bei welchem sich feste Substanz auszuscheiden beginnt. Diese feste Phase ist nicht reines Eisen, sondern eine feste Lösung von Kohlenstoff in

---

[1]) Siehe ROBERTS-AUSTEN, Introduction to Metallurgy, 5. Aufl., S. 102; BAKHUIS ROOZEBOOM, Journ. Iron and Steel Inst. 1900, II, 311; Zeitschr. phys. Chem. 1900, **34**, 437; VON UPTNER, Siderologie, Bd. **1**, Kap. 61; VAN'T HOFF, Zinn, Gips und Stahl, S. 24 oder Acht Vorträge über physikalische Chemie, S. 37; ferner ROOZEBOOM, Zeitschr. Elektrochem. 1904, 0, 489; E. HEYN, daselbst S. 491; CARPENTER und KEELING, Journ. Iron and Steel Inst. 1904, 35, 224. Vergl. auch „Mikrographische Analyse der Eisen-Kohlenstofflegierungen“ von F. OSMOND, bers. v. HENRICH, Halle 1906, sowie C. BENEDICKS, „Gleichgewicht und Erstarrungsstrukturen“ der Zeitschrift „Metallurgie“, Halle 1907, **3**, Heft 12—14.

[2]) Der Schmelzpunkt des reinen Eisens ist nach CARPENTER und KEELING 1505° (Journ. on and Steel Inst. 1904, **65**, 224).

Eisen von der durch y' angegebenen Zusammensetzung (vgl. S. 115). Wenn die Temperatur noch weiter sinkt, so ändert sich die Zusammensetzung der flüssigen Phase in der Richtung yC, während sich die Zusammensetzung der festen Phase, die sich ausscheidet, in der Richtung $y'D$ ändert. Wenn schließlich die Zusammensetzung der geschmolzenen Masse diejenige des Punktes C geworden ist (4,3 Prozent Kohlenstoff), so erstarrt die ganze Masse zu einem heterogenen Gemisch zweier fester Lösungen, von denen die eine 2 Prozent Kohlenstoff enthält und durch D repräsentiert wird, während die andere praktisch aus reinem, nahezu 100 Prozent Graphit besteht und daher in der Figur nicht mehr sichtbar dargestellt ist. Die Temperatur des eutektischen Punktes ist 1130°.

Aber auch unterhalb des Erstarrungspunktes können Änderungen stattfinden. Die feste Phase, welche sich schließlich ausscheidet, ist, wie gesagt, eine durch den Punkt D repräsentierte feste Lösung, und die Kurve DE repräsentiert die Änderung der Zusammensetzung dieser festen Lösung mit der Temperatur. DE bildet, wie in der Figur angedeutet ist, einen Teil der Kurve, welche die

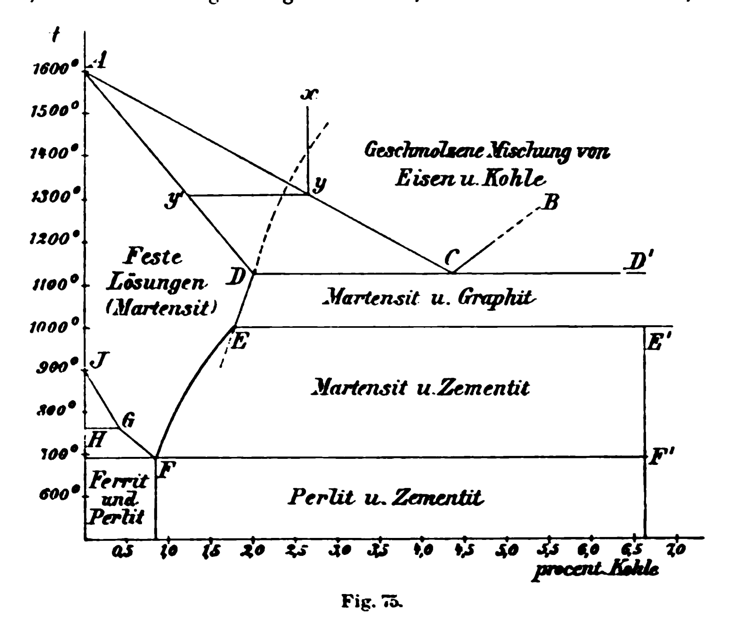


Fig. 75.

gegenseitige Löslichkeit von Graphit in Eisen und Eisen in Graphit repräsentiert. Die Kurventeile für die letzteren Lösungen sind jedoch nicht sichtbar, da sie weit rechts außerhalb des Diagramms liegen würden. Wenn die Temperatur unter 1130° sinkt, so scheidet sich mehr und mehr Graphit aus, bis bei E, wenn die Temperatur 1000° ist, die feste Lösung nur noch 1,8 Prozent Kohlenstoff enthält. Bei dieser Temperatur beginnt auch die Bildung von Zementit, so daß bei weiterem Sinken der Temperatur Ausscheidung von Zementit (repräsentiert durch die Linie $E'F'$) eintritt und die Zusammensetzung der festen Lösung eine durch die Kurve EF repräsentierte Änderung erleidet. Unterhalb der Temperatur des Punktes F (670°) wird der Martensit heterogen und bildet Perlit.

Aus dieser Beschreibung folgt also, daß, wenn wir mit einem geschmolzenen Gemisch von Eisen und Kohlenstoff anfangen, dessen Zusammensetzung durch irgend einen Punkt zwischen D und C (von 2—4,3 Prozent Kohlenstoff) repräsentiert wird, wir beim Abkühlen der Masse zunächst feste Lösungen erhalten, deren Zusammensetzungen durch Punkte auf der Linie AD repräsentiert werden, daß dann, nachdem die Masse bei 1130° vollständig erstarrt ist, weitere Abkühlung Ausscheidung von Graphit und eine Änderung der Zusammensetzung des Martensit

on 2—1,8 Prozent Kohlenstoff) zur Folge hat. Wenn unter 1000° abgekühlt ird, so entstehen aus Martensit und Graphit Zementit und feste Lösungen, die eniger Kohlenstoff als vorher enthalten, bis bei einer Temperatur unter 670° in Gemisch von Perlit und Zementit übrig bleibt.

Es wurde bereits gesagt, daß Eisen in drei allotropen Modifikationen auftritt, deren Stabilitätsgebiete durch bestimmte Umwandlungspunkte getrennt sind. Der Umwandlungspunkt für α- und β-Ferrit (780°) wird in Fig. 75 durch den Punkt H repräsentiert, und der Umwandlungspunkt für β- und γ-Ferrit (870°) durch den Punkt I. Da weder der α-Ferrit noch der β-Ferrit Kohlenstoff löst, wird der Umwandlungspunkt durch Zusatz von Kohlenstoff nicht beeinflußt, und wir erhalten daher die horizontale Umwandlungskurve HG. Im Falle von β-Ferrit und γ-Ferrit dagegen löst der letztere Kohlenstoff, und der Umwandlungspunkt wird infolgedessen durch die Menge des Kohlenstoffs beeinflußt. Dies zeigt die Linie IG.

Wenn ein Martensit, der weniger Kohlenstoff enthält, als durch den Punkt G repräsentiert wird, von einer Temperatur von etwa 900° abgekühlt wird und die Temperatur auf die durch einen Punkt der Linie IG repräsentierten gefallen ist, so scheidet sich β-Ferrit aus, und wenn die Temperatur sinkt, ändert sich die Zusammensetzung der festen Lösung, wie es durch IG repräsentiert wird. Wenn die Temperatur unter die von HG sinkt, so verwandelt sich der β-Ferrit in α-Ferrit, und bei weiterem Sinken der Temperatur scheidet sich der letztere mehr und mehr aus, während sich die Zusammensetzung der festen Lösung in der Richtung GF ändert. Bei noch weiterem Sinken der Temperatur zerfällt die feste Lösung bei F (0,8 Prozent Kohlenstoff) in Perlit. Wenn der Prozentgehalt von Kohlenstoff in der ursprünglichen festen Lösung durch einen zwischen G und F liegenden Punkt repräsentiert wurde, so scheidet sich beim Abkühlen kein β-Ferrit, sondern nur α-Ferrit aus.

Der Martensit liefert also, wie wir sehen, wenn er langsam abgekühlt wird, ein heterogenes Gemisch von Ferrit und Perlit (wenn das ursprüngliche Gemisch bis zu 0,8 Prozent Kohlenstoff enthielt) oder von Perlit und Zementit (wenn das ursprüngliche Gemisch zwischen 0,8 und 2 Prozent Kohlenstoff enthielt). Diese heterogenen Gemische bilden weichen Stahl oder, wenn der Kohlenstoffgehalt gering ist, Schmiedeeisen.

Etwas anderes findet statt, wenn die feste Lösung von Kohlenstoff in Eisen von einer Temperatur oberhalb der Kurve $IGFE$ auf eine Temperatur unterhalb dieser Kurve schnell abgekühlt (abgeschreckt) wird. In diesem Falle verhindert die schnelle Abkühlung das Stattfinden der beschriebenen Umwandlungen, da dies eine gewisse Zeit beansprucht. Die homogene feste Lösung bleibt daher bei schnellem Erkalten homogen. Auf diese Weise erhält man Hartstahl. Durch Abänderung der Geschwindigkeit des Abkühlens, wie es beim Anlassen des Stahls geschieht, kann man verschiedene Härtegrade erzielen.

Die Interpretation der gegebenen Kurven ist im wesentlichen die von ROOZEBOOM gegebene, der aus den experimentellen Daten den Schluß zog, daß bei Temperaturen unter 1000° die stabilen Systeme Martensit und Zementit oder Ferrit und Zementit sind, während Graphit labil ist. Es ist jedoch darauf hingewiesen worden, namentlich von HEYN[1]), daß dies nicht mit den Tatsachen der Metallurgie in Einklang steht, aus denen hervorgeht, daß Graphit ohne Zweifel bei langsamer Abkühlung gebildet wird, namentlich wenn das Eisen geringe Mengen Silicium enthält[2]).

Da nun die durch Fig. 75 zum Ausdruck gebrachten Beziehungen unter bestimmten Bedingungen (namentlich wenn Mangan anwesend ist) erhalten worden

¹) Zeitschr. für Elektrochem. 1904, 10, 491.
²) Siehe auch HIORNS, Journ. Soc. Chem. Ind. 1906, 25, 50.

sind, ist HEYN der Ansicht, daß alle Kurven in dieser Figur mit Ausnahme von *ACB* metastabile Systeme repräsentieren, also ähnliche Systeme wie unterkühlte Flüssigkeiten. Schnelle Abkühlung begünstigt die Entstehung metastabiler Systeme, welche Zementit enthalten und daher zu Beziehungen wie den in Fig. 75 dargestellten Veranlassung geben, während langsame Abkühlung zu dem stabilen System Ferrit und Graphit führt. Anwesenheit von Silicium strebt die Entstehung metastabiler Systeme zu verhindern, während sie durch die Anwesenheit von Mangan begünstigt wird.

Wenn auch diese von HEYN ausgesprochene Ansicht nicht definitiv bewiesen ist, so spricht doch vieles für sie. Es sind aber weitere Untersuchungen erforderlich, bevor eine endgültige Entscheidung über die Interpretation der Kurven in dieser Beziehung getroffen werden kann.

Bestimmung der Zusammensetzung von Verbindungen ohne direkte Analyse. — Da das Gleichgewicht zwischen einer festen und einer flüssigen Phase nicht nur von der Zusammensetzung der flüssigen (Lösung), sondern auch von derjenigen der festen abhängt, so muß die Zusammensetzung der letzteren bestimmt werden. In einigen Fällen läßt sich dies sehr leicht dadurch ausführen, daß man die feste Phase von der flüssigen trennt und analysiert. In anderen Fällen dagegen ist diese Methode nicht anwendbar oder mit Schwierigkeiten verbunden, entweder weil die feste Phase eine Zersetzung erleidet (z. B. wenn sie einen flüchtigen Bestandteil enthält) oder weil es schwer ist, sie von der Mutterlauge vollständig zu trennen, was z. B. bei Metalllegierungen der Fall ist. In solchen Fällen muß man seine Zuflucht zu anderen Methoden nehmen.

Man kann vor allen Dingen synthetische Methoden benutzen[1]). In diesem Falle gehen wir von einer Lösung der beiden Komponenten aus, zu der eine dritte Substanz hinzugefügt worden ist, die aber nicht in die feste Phase eintritt[2]). Wir wollen annehmen, die Lösung enthalte anfangs x Gramm von A und y Gramm von B auf ein Gramm von C. Nachdem die Lösung auf eine Temperatur abgekühlt worden ist, bei welcher sich feste Substanz ausscheidet, wird ein Teil der flüssigen Phase mit der Pipette hinweggenommen und analysiert. Wenn die Lösung jetzt so zusammengesetzt ist, daß sie x' Gramm von A und y' Gramm von B auf ein Gramm von C enthält, so ist die Zusammensetzung der festen Phase $x - x'$ Gramm von A und $y - y'$ Gramm von B. Wenn $x = x'$, so ist die feste Phase reines B; wenn $y = y'$, so ist die feste Phase reines A.

Es ist hier angenommen worden, daß nur eine feste Phase anwesend ist, die A und B enthält. Um sich zu vergewissern, daß die feste Phase nicht eine feste Lösung ist, die A und B in demselben Verhältnis wie die flüssige Lösung enthält, muß eine zweite Bestimmung mit anderer Anfangs- und Endkonzentration ausgeführt werden. Wenn eine feste Lösung anwesend ist, so wird für dieselbe eine andere Zusammensetzung gefunden werden.

Die Zusammensetzung der festen Phase kann aber auch in anderer Weise ermittelt werden, nämlich durch ein Studium der Schmelzkurve und der Abkühlungskurve: Die Form der Schmelzkurve allein ermöglicht es, zu entscheiden, ob die beiden Komponenten eine Verbindung bilden oder nicht, und wenn die Verbindungen, welche entstehen können, einen echten Schmelzpunkt besitzen, so ergibt sich ihre Zusammensetzung ohne weiteres aus der Lage des Schmelzpunktes (vgl. S. 130). Dies ist jedoch nicht möglich, wenn die Verbindungen einen Zerfall erleiden, bevor die Temperatur ihrer Schmelzpunkte erreicht wird.

---

[1]) BANCROFT, Journ. Physical. Chem. 1902, **6**, 178. Siehe übrigens auch die Methode nach A. VAN BIJLERT, Zeitschr. phys. Chem. 1891, **8**, 342; C. H. KETNER, ebenda 1902, **39**, 659.

[2]) Die Methode, welche befolgt werden muß, wenn die dritte Komponente in die feste Phase eintritt, wird später erklärt werden.

In solchen Fällen kann aber aus der Form der Abkühlungskurve auf die Zusammensetzung der festen Phase geschlossen werden[1]). Läßt man eine Lösung langsam erkalten und notiert in bestimmten Zeitintervallen die Temperatur *t*, so erhält man, wenn man die Resultate graphisch darstellt, eine kontinuierliche Kurve, z. B. *ab* in Fig. 76. Sobald aber die Ausscheidung der festen Phase beginnt, ändert sich die Abkühlungsgeschwindigkeit und die Kurve bekommt einen Knick (Punkt *b*). Wenn der eutektische Punkt erreicht ist, bleibt die Temperatur konstant, bis alle Flüssigkeit erstarrt ist. Dies wird durch die Linie *cd* angezeigt. Nachdem die Masse fest geworden ist, zeigt die Temperatur wieder ein gleichförmiges Fallen.

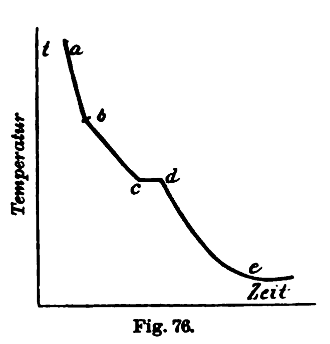


Fig. 76.

Die Länge der Zeit, während der die Temperatur bei *c* konstant bleibt, hängt natürlich unter sonst gleichen Umständen von der Menge der eutektischen Lösung ab. Wenn daher gleiche Mengen Lösung von verschiedener Anfangskonzentration genommen werden, so ist die Periode konstanter Temperatur offenbar dann am größten, wenn wir von einer Lösung von der Zusammensetzung des eutektischen Punktes ausgehen, und sie wird kleiner und kleiner, wenn wir die Menge einer der beiden Komponenten erhöhen. Die Beziehung zwischen der anfänglichen Zusammensetzung der Lösung und der Dauer der konstanten Temperatur beim eutektischen Punkt wird daher durch eine Kurve wie *a′ c′ b′* in Fig. 77 angegeben, entsprechend der Zusammensetzungs-Temperaturkurve *abc*, wo *c* der eutektische Punkt ist. Wenn eine Verbindung

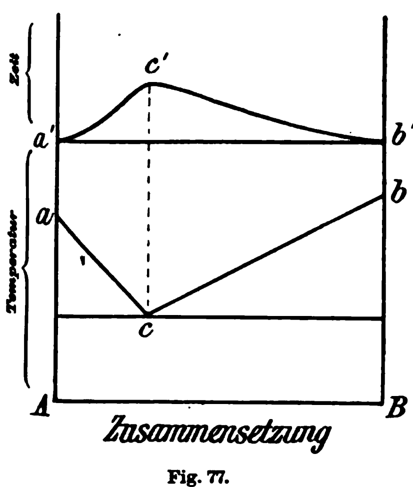




Fig. 77.

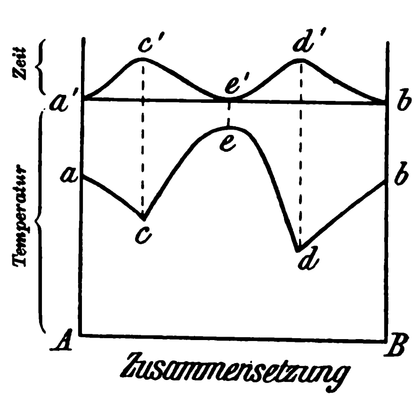


Fig. 78.

entsteht, die einen echten Schmelzpunkt besitzt, so verhält sich diese wie eine reine Komponente. Wenn daher die anfängliche Zusammensetzung der Lösung dieselbe wie die der Verbindung ist, so erhält man keine eutektische Lösung, und es gibt daher in Fig. 76 keine Linie konstanter Temperatur *cd*. Wenn wir in einem solchen Falle die Zusammensetzung und die Dauer der konstanten Temperatur in ein Koordinatensystem eintragen, so erhalten wir ein Diagramm wie Fig. 78. Die beiden Maxima *c′* und *d′* auf der Zeit-Zusammensetzungskurve zeigen dann

[1]) Tammann, Zeitschr. anorg. Chem. 1903, **37**, 303; 1905, **45**, 24; 1905, **47**, 298. Bei dieser Gelegenheit ist auf das Registrierpyrometer von Siemens & Halske, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1905, **25**, 273 sowie von Kurnakow (Zeitschr. anorg. Chem. 1904, **42**, 184) hinzuweisen. Für feinere Messungen nach Lindeck siehe Zeitschr. f. Instrumentenkunde **20**, 85, sowie Plato, Zeitschr. phys. Chem. 1906, **55**, 727.

eutektische Punkte und die Minima a', b', c' reine Substanzen an. Die Lage von e gibt die Zusammensetzung der festen Verbindung an. Wenn eine Reihe von festen Verbindungen entsteht, so befindet sich auf der Zeit-Zusammensetzungskurve bei der Zusammensetzung einer jeden derselben ein Zeitmnimum.

Wenn die entstehende Verbindung keinen echten Schmelzpunkt hat, so hat das Diagramm, welches man erhält, die Form der Kurve in Fig. 79. Wenn wir von einer Lösung ausgehen, deren Zusammensetzung durch einen Punkt zwischen d und b angegeben wird, so wird beim Abkühlen zuerst B ausgeschieden und die Temperatur fällt, bis der Punkt d erreicht wird. Dann bleibt die Temperatur konstant, bis die ausgeschiedene Komponente B in die Verbindung verwandelt ist. Sodann fällt die Temperatur wieder, bis sie beim eutektischen Punkt c wieder konstant bleibt. Beim ersten Stillstand ist die Periode konstanter Temperatur am größten, wenn die anfängliche Zusammensetzung der Lösung gleich derjenigen der sich abscheidenden festen Verbindung ist, und sie wird kleiner und kleiner, wenn die Konzentration der einen oder anderen Komponente erhöht wird. Auf diese Weise erhalten wir die Zeit-Zusammensetzungskurve $b'e''d'$, und die Abszisse A_xB_y des Maximalpunktes e'' gibt die Zusammensetzung der festen Verbindung an.

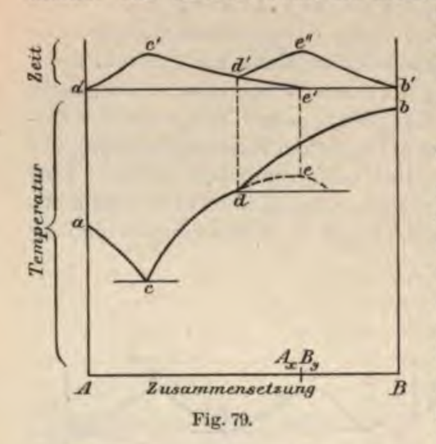


Fig. 79.

Anderseits ist die Periode konstanter Temperatur für den eutektischen Punkt c am größten für Lösungen, deren anfängliche Zusammensetzung gleich derjenigen des eutektischen Punktes ist, und sie nimmt ab, je mehr sich die Zusammensetzung derjenigen der reinen Komponente A oder der Komponente e bzw. A_xB_y annähert. Auf diese Weise erhalten wir die Zeit-Zusammensetzungskurve $a'c'e'$. Auch hier entspricht e' bzw. seine Abszisse der Zusammensetzung der festen Verbindung A_xB_y. Wir sehen also, daß es durch Zeichnung der Erstarrungskurve und der Dauer der Stillstände auf der Abkühlungskurve für Lösungen von verschiedener anfänglicher Zusammensetzung möglich ist, ohne Zuhilfenahme einer Analyse zu sagen, welche festen Phasen entstehen und welches ihre Zusammensetzung ist. Man nennt dieses Verfahren die „thermische Analyse".

Bildung von Mineralien. — Nicht minder wichtig und interessant wie für das Studium der Legierungen ist die Anwendung der Phasenregel für das Studium der Bedingungen der Bildung von Mineralien; und wenn es auch nicht beabsichtigt wird, hier einzelne Fälle eingehend zu betrachten, so soll doch die Aufmerksamkeit auf einige Punkte gelenkt werden, die mit diesem interessanten Gegenstand zusammenhängen.

Zunächst ergibt sich aus dem Gesagten, daß dasjenige Mineral, welches aus einem geschmolzenen Magma zuerst auskristallisiert, nicht notwendigerweise das mit dem höchsten Schmelzpunkt ist. Es muß auch die Zusammensetzung der geschmolzenen Masse in Betracht gezogen werden. Wenn das System aus zwei Komponenten besteht, die nicht eine Verbinduug bilden, so wird die eine oder die andere derselben im reinen Zustand auskristallisieren, je nachdem die Zusammensetzung der geschmolzenen Masse auf der einen oder der anderen Seite der Zusammensetzung beim eutektischen Punkt liegt, und die Ausscheidung der einen Komponente wird fortschreiten, bis die dem eutektischen Punkt entsprechende Zusammensetzung erreicht ist. Weitere Abkühlung wird daher schließlich zur gleichzeitigen Kristallisation beider Komponenten führen.

Wenn dagegen die beiden Komponenten eine stabile Verbindung bilden (z. B. Orthoklas, aus einer geschmolzenen Masse von Kieselerde und Kaliumaluminat), so wird die Gefrierpunktskurve eine ähnliche Form haben wie die in Fig. 64, d. h. es wird ein mittlerer Teil vorhanden sein, welcher einen „dystektischen Punkt“ (wie man das Kurvenmaximum beim echten Schmelzpunkt der Verbindung auch nennt) besitzt und auf jeder Seite in einem eutektischen Punkt endet. Diese Kurve würde die Bedingungen angeben, unter denen Orthoklas im Gleichgewicht mit der geschmolzenen Masse ist. Wenn die ursprüngliche Zusammensetzung des Magmas durch einen Punkt zwischen den beiden eutektischen Punkten repräsentiert wird, so wird sich zuerst Orthoklas ausscheiden. Dabei wird sich die Zusammensetzung des Magmas ändern, und die Masse wird je nach der ursprünglichen Zusammensetzung schließlich zu einem Gemisch von Orthoklas und Kieselerde oder Orthoklas und Kaliumaluminat erstarren.

Das Gesagte gilt jedoch nur für stabile Gleichgewichte; man darf nicht vergessen, daß Komplikationen durch Überschreitung und Verzögerungen (wenn z. B. das Magma schnell abgekühlt wird) und durch metastabile Gleichgewichte herbeigeführt werden können. Diese kommen in der Natur allerdings ziemlich häufig vor.

Das Studium der Bildung von Mineralien vom Gesichtspunkt der Phasenregel aus ist bis jetzt noch nicht über die Anfänge hinausgekommen, aber die bereits erzielten Resultate versprechen für die Zukunft reiche Ernte[1]).

---

[1]) In dieser Hinsicht ist zu verweisen auf dieses Handbuch der angew. physikal. Chem., Bd. 2: DOELTER, Physikal. chem. Mineralogie (Leipzig 1905); derselbe, Centralbl. f. Min. u. Geol. 1906, 193; Chem. Centralbl. 1906, I. 1504; Zeitschr. f. Elektrochem. 1906, **12**, 617, 433; . KÖNIGSBERGER & WOLF J. MÜLLER, Centralbl. f. Min. u. Geol. 1906, 339, 353; MEYERHOFFER, eitschr. f. Kristallographie, 1902, **36**, 593; GUTHRIE, Phil. Mag., 1884, [5], **17**, 479; LE CHATEIER, Compt. rend. 1900, **130**, 85; und namentlich auf E. BAUR, Zeitschr. phys. Chem. 1903, **42**, 67; DAY & ALLÈN, Zeitschr. phys. Chem. 1906, **54**, 1; J. H. L. VOGT, Zeitschr. f: Elektrochem. 903, **9**, 852, und Die Silikatschmelzlösungen, Teile I und II (Christiania 1903, 1904); derselbe, schermaks min. u. petrogr. Mitteil». 1906, **24**, 437. Siehe auch N. V. KULTASCHEFF, Zeitschr. org. Chem. 1903, **35**, 187. Für mikroskop. Beobachtungen bei hohen Temperaturen vgl. OELTER, dieses Handbuch 2, S. 123 u. 130; SIEDENTOPF, Zeitschr. f. Elektrochem. 1906, **12**, 593.

Dreizehntes Kapitel.

Systeme aus drei Komponenten.

Allgemeines. — Die Zunahme der Anzahl der Komponenten von eins auf zwei hat, wie früher gezeigt worden ist, eine beträchtliche Zunahme der Zahl der möglichen Systeme zur Folge und bringt in die Gleichgewichtsbeziehungen derselben nicht unerhebliche Komplikationen. Dies ist in nicht geringerem Grade der Fall, wenn die Anzahl der Komponenten von zwei auf drei steigt. Man hat zwar nicht Beispiele von allen möglichen Typen, auch nicht einen einzelnen Typus vollständig untersucht, aber in den Systemen, die experimentell studiert worden sind, finden sich doch Fälle, die nicht nur von hohem wissenschaftlichen Interesse, sondern auch für die Industrie von großer Bedeutung sind. Wegen der großen Anzahl und namentlich auch wegen der Komplexität der aus drei Komponenten bestehenden Systeme müssen wir von einer ausführlichen Beschreibung, ja selbst von einer Übersicht über alle Fälle, welche mehr oder weniger genau untersucht worden sind, absehen. Wir müssen uns vielmehr darauf beschränken, einige der wichtigeren Klassen auszuwählen und die wichtigsten Punkte in ihrem Verhalten hervorzuheben.

Wenn wir die Phasenregel,

$$P + F = C + 2,$$

auf Systeme aus drei Komponenten anwenden, so finden wir, daß nicht weniger als fünf Phasen zusammen anwesend sein müssen, damit das System invariant ist, daß ein invariantes System also an einem fünffachen Punkt existieren muß. Da die Anzahl der flüssigen Phasen niemals größer als die Anzahl der Komponenten sein kann, und da nur eine dampfförmige Phase existieren kann, so muß offenbar ebenso wie in anderen Fällen auch in diesem Falle beim fünffachen Punkt mindestens eine feste Phase vorhanden sein. Wenn die Anzahl der Phasen kleiner wird, so kann die Veränderlichkeit des Systems von eins bis vier zunehmen, so daß im letzten Falle der Zustand des Systems erst dann bestimmt ist, wenn nicht nur die Temperatur und der Gesamtdruck des Systems, sondern auch die Konzentrationen zweier Komponenten fixiert sind. Anstatt der Konzentrationen können auch die Partialdrucke der Komponenten als unabhängige Variable gewählt werden.

Graphische Darstellung. — Bisher sind die Konzentrationen der Komponenten durch rechtwinklige Koordinaten dargestellt worden, obwohl die numerischen Beziehungen auf zwei verschiedene Weisen ausgedrückt wurden. In dem einen Fall wurde die Konzentration der einen Komponente in bezug auf eine bestimmte Menge der anderen Komponente angegeben. So wurde die Löslichkeit eines Salzes durch die Anzahl der Gramm Salz ausgedrückt, die in 100 Gramm Wasser oder eines anderen Lösungsmittels gelöst waren, und die so erhaltenen Zahlen bildeten die eine der beiden Koordinaten. Die zweite Koordinate wurde benutzt, um die Änderung einer anderen unabhängigen Variablen, z. B. der Temperatur, anzugeben. Im anderen Falle wurden die verbundenen Gewichte der beiden

nponenten A und B gleich eins gesetzt, und die Konzentration der einen wurde Bruchteil der Gesamtmenge ausgedrückt. Diese Methode ermöglicht die rstellung der vollständigen Reihe von Konzentrationen von reinem A bis zu nem B, und sie wurde z. B. bei der graphischen Darstellung der Gefrier- ıktskurven benutzt.

Auch bei drei Komponenten können rechtwinklige Koordinaten benutzt rden, und sie sind die bequemsten, wenn das Verhalten zweier Komponenten einander sehr verschieden von ihrem Verhalten zur dritten Komponente ist, s z. B. bei zwei Salzen und Wasser der Fall ist. In diesen Fällen kann die Zu- nmensetzung des Systems dadurch dargestellt werden, daß man die Mengen eier Komponenten in einer gegebenen Menge der dritten auf zwei zueinander htwinkligen Koordinatenachsen abmißt, und die Änderung des Systems mit der mperatur kann durch eine dritte Koordinatenachse dargestellt werden, die auf n beiden ersten senkrecht steht. In denjenigen Fällen dagegen, in denen die ei Komponenten ein ganz gleichartiges Verhalten zueinander zeigen, sind die htwinkligen Koordinaten nicht zu gebrauchen, und man benutzt anstatt dieser ı dreieckiges Dia- amm. Für die graphische rstellung von Systemen aus ei Komponenten vermittels nes Dreiecks sind verschie- ne Methoden vorgeschlagen rden, aber nur zwei der- lben haben ausgedehntere wendung gefunden. Daher rd eine kurze Beschreibung eser beiden Methoden ge- gen [1]).

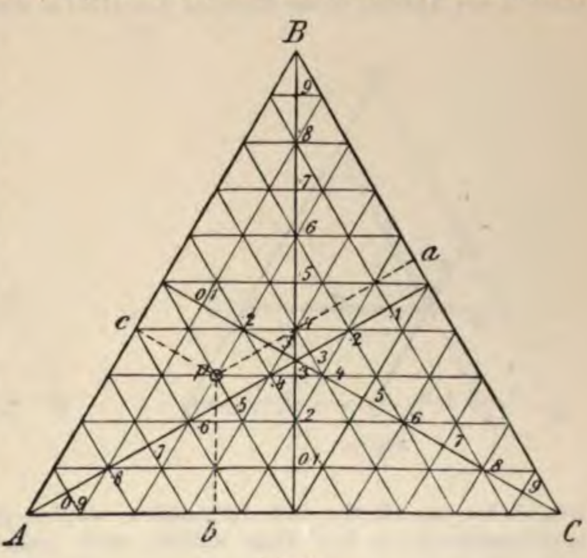


Fig. 80.

Bei der von Gibbs vor- schlagenen Methode wird n gleichseitiges Dreieck be- tzt, dessen Höhe gleich der nheit ist (Fig. 80) [2]). Die engen der verschiedenen mponenten werden als uchteile der Menge des nzen ausgedrückt. Infolge- ssen ist die Summe ihrer Konzentrationen gleich eins und kann durch die Höhe s Dreiecks dargestellt werden. Die Ecken des Dreiecks repräsentieren beziehungs- ise die reinen Substanzen A, B und C. Ein Punkt auf einer der Seiten des eiecks gibt die Zusammensetzung eines Gemisches an, in welchem nur zwei mponenten enthalten sind, während ein Punkt innerhalb des Dreiecks die Zu- nmensetzung eines Gemisches aller drei Komponenten repräsentiert. Da jeder nkt innerhalb des Dreiecks die Eigenschaft hat, daß die Summe der drei Senk- chten von ihm auf die Seiten des Dreiecks gleich der Höhe des Dreiecks, also vorliegenden Falle gleich eins ist, so läßt sich offenbar die Zusammensetzung nes ternären Gemisches in der Weise darstellen, daß man einen Punkt inner- lb des Dreiecks so fixiert, daß die Längen der drei Senkrechten von dem Punkt f die Seiten des Dreiecks die relativen Mengen der drei Komponenten angeben. e relativen Mengen von A, B und C in diesem ternären Gemische werden dann

[1]) G. G. Stokes, Proc. Roy. Soc. 1891, **49**, 174; Gibbs, Trans. Conn. Acad. 1876, **3**, ; Thermodynamische Studien, übersetzt von Ostwald, Leipzig 1892, S. 141; Roozeboom, schr. phys. Chem. 1894, **15**, 147.

[2]) Die Figur ist aus Ostwald, Lehrbuch, II, **2**, 984 entnommen.

beziehungsweise durch die senkrechten Abstände von den den Ecken A, B, C des Dreiecks gegenüberliegenden Seiten repräsentiert.

Die Festlegung dieses Punktes wird vereinfacht, wenn man die drei Höhen des Dreiecks in zehn oder hundert Teile teilt und durch die Teilpunkte Linien senkrecht zu den Höhen, also parallel zu den Seiten des Dreiecks zieht. Man erhält so ein Netzwerk von gleichseitigen Dreiecken, und die Lage eines Punktes wird ganz in derselben Weise abgelesen wie bei rechtwinkligen Koordinaten. So bezeichnet z. B. der Punkt P in Fig. 80 ein ternäres Gemisch von der Zusammensetzung $A = 0{,}5$, $B = 0{,}3$, $C = 0{,}2$, da die Senkrechten Pa, Pb, Pc beziehungsweise gleich 0,5, 0,3 und 0,2 von der Höhe des Dreiecks sind.

Eine andere, von Roozeboom vorgeschlagene Methode der Darstellung besteht darin, daß man ein gleichseitiges Dreieck benutzt, dessen Seite gleich eins oder hundert gemacht wird. Die Summe der relativen Mengen der drei Komponenten wird daher durch die Länge einer Seite des Dreiecks dargestellt. Die Zusammensetzung eines ternären Gemisches erhält man dadurch, daß man nicht den senkrechten Abstand eines Punktes P von den drei Seiten des Dreiecks bestimmt, sondern den Abstand in der Richtung parallel zu den Seiten des Dreiecks (Fig. 81).

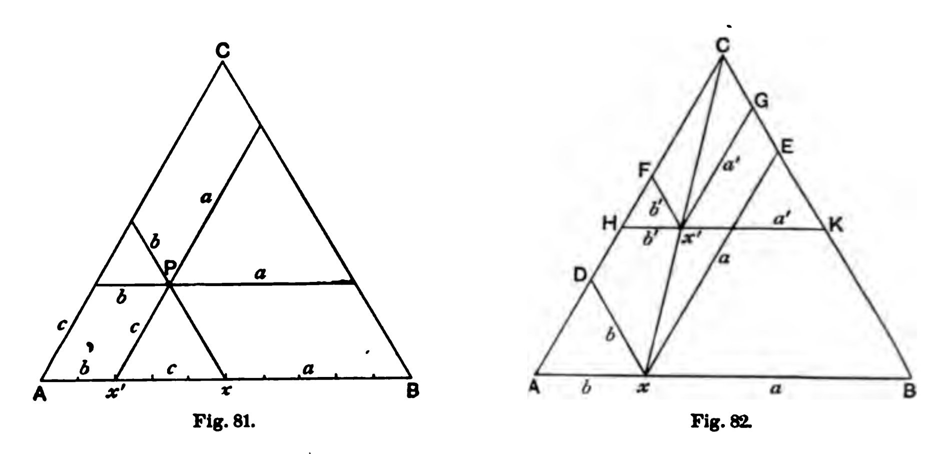


Fig. 81. Fig. 82.

Umgekehrt, um ein Gemisch darzustellen, welches von den Komponenten A, B, C beziehungsweise a, b, c Teile enthält, wird zunächst eine Seite des Dreiecks, z. B. AB, in zehn oder hundert Teile geteilt. Dann wird ein Teil $Bx = a$ abgetragen, welcher die Menge von A vorstellt, ebenso ein Teil $Ax' = b$, der die Menge von B vorstellt. Die Strecke $xx' = c$ stellt dann die Menge von C vor. Von x und x' werden Linien parallel zu den Seiten des Dreiecks gezogen, und der Durchschnittspunkt P stellt die Zusammensetzung des ternären Gemisches dar, da, wie aus der Figur ersichtlich ist, die Abstände des Punktes P von den Seiten des Dreiecks, parallel zu den Seiten gemessen, gleich a, b, c sind. Aus der Teilung der Seite AB ist zu ersehen, daß z. B. der Punkt P in dieser Figur ein Gemisch von 0,5 Teilen A, 0,2 Teilen B und 0,3 Teilen C darstellt.

Bei Anwendung dieses dreieckigen Diagramms ist es nützlich, die folgende Eigenschaft des gleichseitigen Dreiecks zu beachten. Eine von einer Ecke nach der gegenüberliegeuden Seite des Dreiecks gezogene Linie stellt die Zusammensetzung aller Gemische dar, in denen die relativen Mengen zweier Komponenten dieselben sind. Wenn z. B. die Komponente C zu einem Gemisch x hinzugefügt wird, in welchem A und B im Verhältnis $a:b$ anwesend sind, so enthält ein Gemisch x', welches dabei erhalten wird, A und B ebenfalls im Verhältnis $a:b$. Da nämlich (Fig. 82) die beiden Dreiecke ACx und BCx den beiden

Dreiecken HCx' und KCx' ähnlich sind, gilt die Proportion $Ax:Bx = Hx':Kx'$. Nun ist aber $Ax = Dx$, $Bx = Ex$, ferner $Hx' = Fx'$ und $Kx' = Gx'$, folglich $Dx:Ex = Fx'$ $:Gx' = b:a$. Folglich ist in allen Punkten der Linie Cx das Verhältnis von A zu B dasselbe.

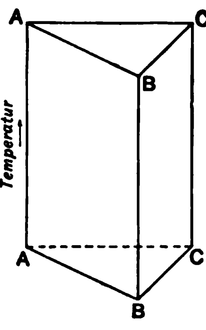


Fig. 83.

Wenn es wünschenswert ist, zugleich die Änderung einer anderen unabhängigen Variablen, z. B. der Temperatur, darzustellen, so kann dies in der Weise geschehen, daß man die letztere auf Linien abträgt, die in den Ecken des Dreiecks auf der Ebene desselben senkrecht stehen. Man erhält in dieser Weise ein gerades Prisma (Fig. 83), und jeder Durchschnitt durch dasselbe parallel zur Basis repräsentiert daher eine isothermische Fläche.

Vierzehntes Kapitel.

Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten.

Wenn zwei Flüssigkeiten zusammengebracht werden, so mischen sie sich, wie wir wissen (S. 59) entweder in allen Verhältnissen und bilden eine homogene flüssige Phase, oder die Mischbarkeit ist nur eine partielle und es entstehen zwei flüssige Phasen, die aus zwei gegenseitig gesättigten Lösungen bestehen. In dem letzteren Falle haben die Konzentration der Komponenten in jeder Phase, sowie der Dampfdruck des Systems bei gegebener Temperatur vollkommen bestimmte Werte. Drei flüssige Komponenten können ein ähnliches Verhalten zeigen, obwohl vollkommene Mischbarkeit unter Bildung von nur einer flüssigen Phase bei drei Komponenten viel seltener vorkommt als bei zwei Komponenten. Wenn die Mischbarkeit nur eine partielle ist, sind verschiedene Fälle zu unterscheiden, je nachdem die drei Komponenten ein, zwei oder drei Paar partiell mischbare Flüssigkeiten bilden. Wenn ferner zwei der Komponenten nur partiell mischbar sind, so kann die Hinzufügung der dritten entweder eine Zunahme oder eine Abnahme der gegenseitigen Löslichkeit derselben bewirken. Eine Zunahme der gegenseitigen Löslichkeit findet in der Regel dann statt, wenn sich die dritte Komponente in jeder der beiden anderen leicht löst. Wenn sich dagegen die dritte Komponente in den beiden anderen nur wenig löst, so vermindert die Hinzufügung derselben die gegenseitige Löslichkeit der letzteren.

Wir wollen hier nur wenige Beispiele betrachten, durch welche die drei Hauptfälle, welche eintreten können, erläutert werden: 1. *A* und *B* und auch *B* und *C* sind in allen Verhältnissen mischbar, während *A* und *C* nur partiell mischbar sind; 2. *A* und *B* sind in allen Verhältnissen mischbar, aber *A* und *C*, ebenso *B* und *C* sind nur partiell mischbar; 3. *A* und *B*, *B* und *C* und auch *A* und *C* sind nur partiell mischbar. *A*, *B* und *C* repräsentieren hier die drei Komponenten.

1. Die drei Komponenten bilden nur ein Paar partiell mischbarer Flüssigkeiten.

Ein Beispiel dieses Falles bilden die drei Substanzen Chloroform, Wasser und Essigsäure[1]). Chloroform und Essigsäure, ebenso Wasser und Essigsäure sind in allen Verhältnissen miteinander mischbar, Chloroform und Wasser dagegen sind nur partiell mischbar. Wenn daher Chloroform mit einer größeren Menge Wasser geschüttelt wird, als es lösen kann, so entstehen zwei Schichten, von denen die eine aus einer gesättigten Lösung von Wasser in Chloroform, die andere aus einer gesättigten Lösung von Chloroform in Wasser besteht. Die Zusammensetzung dieser beiden Lösungen bei einer Temperatur von ungefähr 18° wird durch die Punkte *a* und *b* in Fig. 84 repräsentiert. Der Punkt *a* bezeichnet eine Lösung, die 99 Prozent Chloroform und 1 Prozent Wasser enthält, der Punkt *b* eine Lösung, die 99,2 Prozent Wasser und 0,8 Prozent Chloroform

[1]) C. R. A. Wright, Proc. Roy. Soc. 1891, **49**, 174; 1892, **50**, 375.

enthält. Wenn bei konstant gehaltener Temperatur Essigsäure hinzugefügt wird, so verteilt sie sich auf die beiden Flüssigkeitsschichten und es entstehen zwei aus Chloroform, Wasser und Essigsäure bestehende konjugierte ternäre Lösungen, die miteinander im Gleichgewicht sind und deren Zusammensetzung durch zwei Punkte innerhalb des Dreiecks angegeben wird. Auf diese Weise erhält man durch Hinzufügen von Essigsäure zu dem Gemisch von Chloroform und Wasser eine Reihe von Paaren ternärer Lösungen. Durch den Zusatz werden die beiden flüssigen Phasen fortwährend reicher an Essigsäure, aber außerdem nimmt auch die gegenseitige Löslichkeit von Chloroform und Wasser zu, so daß die Schicht *a* relativ reicher an Wasser, die Schicht *b* relativ reicher an Chloroform wird.

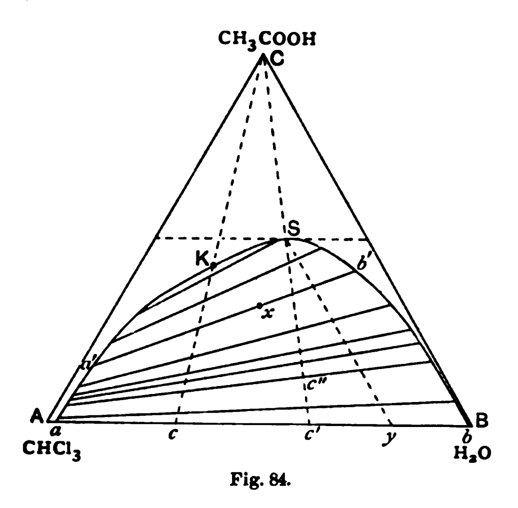


Fig. 84.

Dies geht aus der folgenden Tabelle hervor, welche die prozentische Zusammensetzung verschiedener konjugierter ternärer Lösungen bei 18⁰ angibt.

Schwerere Schicht			Leichtere Schicht		
Chloroform	Wasser	Essigsäure	Chloroform	Wasser	Essigsäure
99,01	0,99	0	0,84	99,16	0
91,85	1,38	6,77	1,21	73,69	25,10
80,00	2,28	17,22	7,30	48,58	44,12
70,13	4,12	25,75	15,11	34,71	50,18
67,15	5,20	27,65	18,33	31,11	50,56
59,99	7,93	32,08	25,20	25,39	49,41
55,81	9,58	34,61	28,85	23,28	47,87

Bei fortgesetzter Hinzufügung von Essigsäure wird also die Zusammensetzung der sukzessiven beiden konjugierten Lösungen, die miteinander im Gleichgewicht sind, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, annähernd immer mehr dieselbe, und schließlich wird ein Punkt erreicht, bei welchem die beiden Lösungen identisch werden. Dies ist daher ein kritischer Punkt (S. 60). Weitere Hinzufügung von Essigsäure über diesen Punkt hinaus führt zur Bildung einer einzigen homogenen Lösung.

Diese Beziehungen werden graphisch dargestellt durch die Kurve *aKb*, Fig. 84. Die Punkte auf dem Zweig *aK* repräsentieren die Zusammensetzung der Lösungen, die relativ reich an Chloroform sind (die schwerere Schicht) und die Punkte auf dem Zweig *bK* die Zusammensetzung der Lösungen, die relativ reich an Wasser sind (die leichtere Schicht). Die Punkte auf diesen beiden Zweigen, welche konjugierte Lösungen repräsentieren, sind durch Linien verbunden.

Wenn aber Essigsäure zu einem heterogenen Gemisch von Chloroform und Wasser hinzugefügt wird, so tritt sie nicht in gleichen Mengen in die beiden Schichten ein, sondern die Mengen hängen vom Verteilungskoeffizienten der Essigsäure zwischen Chloroform und Wasser ab[1]). Daher sind die Verbindungslinien

[1]) Der Verteilungskoeffizient ist nicht konstant, weil auch, abgesehen von anderen Gründen, die gegenseitige Löslichkeit von Chloroform und Wasser durch die Hinzufügung der Säure verändert wird.

der beiden Punkte für die konjukierten Lösungen nicht parallel zu AB, sondern gegen AB geneigt. Je mehr die Lösungen annähernd gleichartig werden, desto kürzer wird die Verbindungslinie, und wenn die Lösungen schließlich identisch werden, so schrumpft sie zu einem Punkt zusammen. Da die Verbindungslinien im allgemeinen nicht der Seite des Dreiecks parallel sind, liegt der kritische Punkt, bei welchem die Verbindungslinie verschwindet, nicht auf dem Gipfel der Kurve, sondern etwas unter demselben, wie es der Punkt K darstellt.

Die Kurve aKb bildet die Grenze zwischen den heterogenen und den homogenen Systemen. Ein Gemisch von Chloroform, Wasser und Essigsäure, welches durch einen Punkt außerhalb der Kurve aKb dargestellt wird, bildet nur eine homogene Phase. Dagegen scheidet sich ein Gemisch, welches durch einen Punkt innerhalb der Kurve dargestellt wird, in zwei flüssige Schichten, deren Zusammensetzung durch die Endpunkte der Verbindungslinie angegeben wird, die durch diesen Punkt geht. So zerfällt ein Gemisch von der Zusammensetzung x in zwei Schichten, deren Zusammensetzungen beziehungsweise a' und b' sind.

Da drei Komponenten in drei Phasen (zwei flüssigen und einer dampfförmigen) ein bivariantes System bilden, so hängt das Endresultat, d. h. die Zusammensetzung der beiden Schichten und der Gesamtdampfdruck nicht nur, wie bei den Systemen aus zwei Komponenten (S. 64), von der Temperatur, sondern auch von der Zusammensetzung des Gemisches ab, von welchem man ausgeht. Bei konstanter Temperatur jedoch zerfallen alle Gemische, deren Zusammensetzung durch einen Punkt einer und derselben Verbindungslinie dargestellt wird, in dieselben beiden flüssigen Phasen, wenn auch die relativen Mengen der beiden Phasen variieren. Wenn wir auf die Dampfphase keine Rücksicht nehmen, so hängt der Zustand des Systems sowohl vom Druck, als auch von der Temperatur und der Zusammensetzung des ursprünglichen Gemisches ab. Wenn man den Druck konstant hält, z. B. wenn man unter dem Atmosphärendruck (in offenen Gefäßen) arbeitet, so wird das System wieder bivariant. Die Lage der Kurve aKb oder, mit anderen Worten, die Zusammensetzung der verschiedenen konjugierten ternären Lösungen ändert sich demnach mit der Temperatur, und zwar nur mit der Temperatur, wenn wir entweder Konstanz des Druckes oder Anwesenheit der Dampfphase annehmen. Da beim kritischen Punkt die beiden flüssigen Phasen identisch werden müssen, so geht hier ein Freiheitsgrad verloren und es bleibt daher nur noch ein Freiheitsgrad übrig. Der kritische Punkt hängt daher von der Temperatur ab, und zwar nur von der Temperatur, natürlich immer unter der Annahme, daß der Druck konstant ist oder daß eine Dampfphase anwesend ist. Figur 84 stellt daher eine Isotherme dar (S. 149).

Es verdient hervorgehoben zu werden, daß die Zusammensetzung der verschiedenen ternären Lösungen, welche man erhält, wenn man Essigsäure zu einem heterogenen Gemisch von Chloroform und Wasser hinzufügt, nicht nur von der Menge der hinzugefügten Essigsäure, sondern auch von den anfänglichen relativen Mengen von Chloroform und Wasser abhängt. Wir wollen z. B. annehmen, Chloroform und Wasser seien anfangs in dem durch den Punkt c' (Fig. 84) ausgedrückten Verhältnis miteinander gemischt. Dann entstehen zwei Schichten, deren Zusammensetzung den Punkten a und b entspricht. Da durch die Hinzufügung von Essigsäure die relativen Mengen dieser beiden Substanzen in dem ganzen System keine Änderung erleiden können, so muß die Zusammensetzung der verschiedenen ternären Systeme, welche man erhält, durch einen Punkt auf der Linie Cc' dargestellt werden (S. 148). Durch Hinzufügung von Essigsäure kann z. B. ein System erhalten werden, dessen Zusammensetzung durch den Punkt c'' repräsentiert wird. Ein solches System scheidet sich aber in zwei konjugierte ternäre Lösungen, deren Zusammensetzung durch die Endpunkte der durch den Punkt c'' gehenden Verbindungslinie angegeben wird. Solange die Zusammensetzung des ganzen Systems unterhalb des Punktes S liegt, d. h. des Durch-

nittspunktes der Linie Cc' mit der Grenzkurve, entstehen zwei flüssige Schichten. gegen bilden alle Systeme, deren Zusammensetzung durch einen oberhalb S enden Punkt der Linie Cc' dargestellt wird, nur eine homogene Lösung.

Wenn die Menge der Essigsäure erhöht wird, so werden, wie aus der Figur ertlich ist, die relativen Mengen der beiden entstehenden flüssigen Schichten immer ir verschieden, bis bei S ein Grenzzustand erreicht wird, bei dem die eine der len flüssigen Schichten verschwindet und nur eine homogene Lösung übrig bleibt.

Dieselben Schlußfolgerungen lassen sich für andere Anfangsmengen Chloro- n und Wasser ziehen, aber es würde zwecklos sein, alle die verschiedenen eme, welche erhalten werden können, zu diskutieren. Durch die vorherende Diskussion sollte gezeigt werden, daß die Hinzufügung von Essigsäure einem Gemisch von Chloroform und Wasser zwar in allen Fällen schließlich einem Grenzsystem führt, über welches hinaus Homogenität eintritt, daß aber ier Punkt nicht notwendigerweise der kritische Punkt K ist. Im Gegenteil, wenn Hinzufügung von Essigsäure zu dem kritischen Gemisch führen soll, so müssen von einem binären Gemisch von Chloroform und Wasser ausgehen, in welchem beiden Bestandteile in dem durch den Punkt c ausgedrückten Verhältnis halten sind. In diesem Falle führt die Hinzufügung von Essigsäure zu einer he von konjugierten ternären Lösungen, deren Zusammensetzungen sich einler immer mehr annähern und schließlich identisch werden.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, daß die Menge der Essigsäure, welche orderlich ist, um eine homogene Lösung zu erzeugen, von den relativen ngen Chloroform und Wasser abhängt, von denen wir ausgehen und die durch ermittelt werden kann, daß man die Ecke C mit demjenigen Punkt der ie AB verbindet, der die Zusammensetzung des anfänglichen binären Systems zeichnet. Der Punkt, in welchem diese Linie die Grenzkurve aKb schneidet, t die geringste Menge Essigsäure an, die unter diesen besonderen Umständen orderlich ist, um eine homogene Lösung zu geben.

Retrograde Löslichkeit. — Da die Essigsäure sich auf das Chloroform d das Wasser ungleich verteilt und infolgedessen der kritische Punkt K nicht Gipfel S der Kurve liegt, so ist es mög- , von einer homogenen Lösung auszugehen, welcher der Prozentgehalt an Essigsäure ißer ist als beim kritischen Punkt, und von ser zuerst zu einem heterogenen und dann der zu einem homogenen System einfach durch überzugehen, daß man die relativen ngen von Chloroform und Wasser ändert. ese Erscheinung, welche man als retoade Löslichkeit bezeichnet, wird nicht r bei Chloroform, Wasser und Essigsäure obachtet, sondern auch in allen anderen stemen, in denen der kritische Punkt K terhalb des höchsten Punktes S der Grenzrve für flüssige heterogene Systeme liegt.

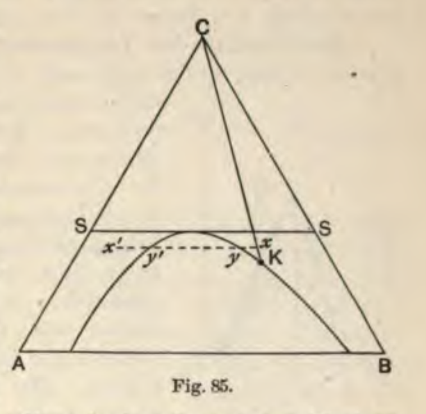


Fig. 85.

es ist aus dem Diagramm, Fig. 85, zu ersehen. Wenn in dem homogenen flüssigen stem, welches durch x repräsentiert wird und in welchem daher die Konzentration n C größer ist als in dem kritischen Gemisch (K), die relativen Mengen von und B in der Richtung xx' geändert werden, während die Menge von C konnt gehalten wird, so wird das System heterogen, wenn die Zusammensetzung n Punkt y erreicht, und es bleibt heterogen, wenn sich die Zusammensetzung iter ändert, bis der Punkt y' erreicht wird. Wenn die relative Konzentration n C über den durch die Linie SS bezeichneten Wert erhöht wird, so wird türlich diese Erscheinung nicht mehr beobachtet.

Beziehungen wie die für Chloroform, Wasser und Essigsäure beschriebenen finden sich z. B. auch bei Äther, Wasser und Alkohol[1]. Man hat sie auch bei einer beträchtlichen Anzahl geschmolzener Metalle beobachtet[2]. So mischen sich z. B. geschmolzenes Blei und Silber, ebenso geschmolzenes Zink und Silber in allen Verhältnissen, geschmolzenes Blei und Zink sind dagegen nur partiell miteinander mischbar. Wenn daher die beiden letzteren Metalle zusammengeschmolzen werden, so scheiden sie sich in zwei flüssige Schichten, von denen die eine reich an Blei und die andere reich an Zink ist. Wenn dann Silber hinzugefügt und die Temperatur über dem Gefrierpunkt des Gemisches gehalten wird, so geht das Silber nach dem Verteilungsgesetz größtenteils in die obere Schicht, die reich an Zink ist, indem das Silber in geschmolzenem Zink mehr löslich ist als in geschmolzenem Blei. Dies geht deutlich aus den folgenden Zahlen hervor[3]:

Schwerere Legierung			Leichtere Legierung		
	Menge in Prozenten			Menge in Prozenten	
Silber	Blei	Zink	Silber	Blei	Zink
1,25	96,69	2,06	38,91	3,12	57,97
1,71	96,43	1,86	45,01	3,37	51,62
5,55	93,16	1,29	54,93	4,21	40,86

Die Zahlen in derselben horizontalen Reihe geben die Zusammensetzung der konjugierten Lösungen an, und man sieht, daß die obere Schicht fast ganz aus Silber und Zink besteht. Wenn man das Gemisch langsam erkalten läßt, so erstarrt die obere Schicht zuerst und kann von der noch geschmolzenen Bleischicht getrennt werden. Auf diesem Verhalten des Silbers zu einem Gemisch von geschmolzenem Blei und Zink beruht das PARKESsche Verfahren der Bleientsilberung[4]. Wenn außerdem auch Aluminium hinzugefügt wird, so geht eine noch größere Menge Silber in die leichtere Schicht und die Entsilberung des Bleies ist eine noch vollständigere[5].

Der Einfluß der Temperatur. — Ein in drei Phasen existierendes ternäres System besitzt, wie gesagt, zwei Freiheitsgrade, und der Zustand des Systems ist daher nicht nur von der relativen Konzentration der Komponenten, sondern auch von der Temperatur abhängig. Wenn sich daher die Temperatur ändert, so ändert sich die Grenzkurve des heterogenen Systems ebenfalls. Um diese Änderung darzustellen, müssen wir von dem geraden Prisma Gebrauch machen, in welchem die Temperatur von unten nach oben gemessen wird. Auf diese Weise geht die Grenzkurve in eine Grenzfläche (eine sogenannte dinerische Fläche oder Grenzfläche) über, wie sie Fig. 86 zeigt. In dieser Figur ist die Kurve *akb* die Isotherme für das ternäre System. Die Kurve *aKb* zeigt die Änderung in dem binären System *AB* mit der Temperatur. *K* ist ein kritischer Punkt. Diese Kurve hat dieselbe Bedeutung wie die im 6. Kapitel gegebene. Die Kurve *kK* ist eine kritische Kurve, welche die kritischen Punkte der verschiedenen Isothermen miteinander

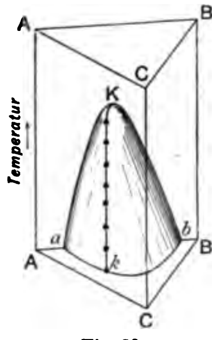


Fig. 86.

[1] BANCROFT, Physical Review, 1895, **3**, 21; SCHREINEMAKERS, Zeitschr. phys. Chem. 1897, **23**, 652 u. folgende Bände.
[2] C. R. A. WRIGHT, Proc. Roy. Soc. 1889—1893.
[3] C. R. A. WRIGHT, Proc. Roy. Soc. 1892, **50**, 390.
[4] BODLÄNDER, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1897, **56**, 331.
[5] C. R. A. WRIGHT, Proc. Roy. Soc. a. a. O.

verbindet. In einem solchen Falle, wie ihn Fig. 86 darstellt, existiert keine wirkliche kritische Temperatur für das ternäre System, da mit steigender Temperatur die Menge von C in der „kritischen" Lösung immer kleiner wird und bei K nur zwei Komponenten, A und B, anwesend sind. In dem durch Fig. 87 dargestellten Fall dagegen ist ein wirklicher ternärer kritischer Punkt vorhanden. In dieser Figur ist $ak'b$ eine ternäre Isotherme, $ak''b$ ist die Kurve für das binäre System, und K ist der ternäre kritische Punkt. Alle Punkte außerhalb der helmförmigen Grenzfläche repräsentieren homogene ternäre Lösungen, während alle Punkte innerhalb der Fläche heterogenen Systemen angehören. Oberhalb der Temperatur des Punktes K sind die drei Komponenten in allen Verhältnissen mischbar. Eine solche ternäre Grenzfläche liefert z. B. das ternäre System, welches aus Phenol, Wasser und Aceton besteht[1]). In diesem Falle ist die kritische Temperatur K 92° und die Zusammensetzung bei diesem ternären kritischen Punkte ist:

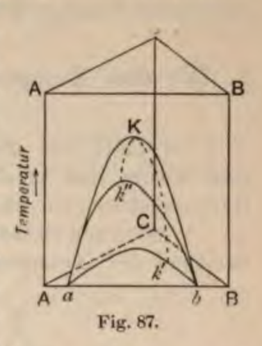


Fig. 87.

Wasser 59 Prozent,
Aceton 12 „
Phenol 29 „

Der Unterschied zwischen den beiden erwähnten Klassen von Systemen ist sehr deutlich in den Figuren 88 und 89 zu erkennen, welche die Projektionen der zu verschiedenen Temperaturen gehörenden Isothermen auf die Basis des

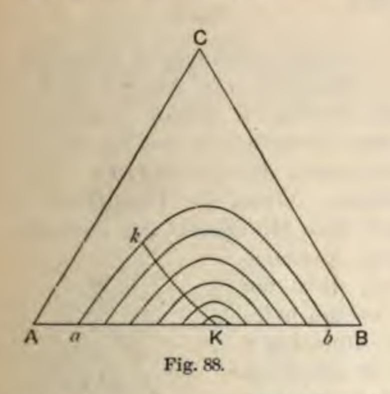


Fig. 88.

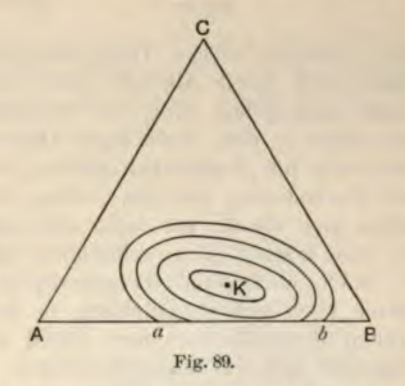


Fig. 89.

Prismas zeigen. In Fig. 88 bilden die Projektionen paraboloidische Kurven, deren beide Zweige von einer Dreieckseite geschnitten werden. Der kritische Punkt K ist ein Punkt auf dieser Seite. Im zweiten Fall (Fig. 89) dagegen bilden die Isothermen elliptische Kurven, die die Projektion des obersten kritischen Punktes K umgeben, die jetzt innerhalb des Dreiecks liegt. Bei niedrigeren Temperaturen werden diese isothermischen Grenzkurven von einer Seite des Dreiecks geschnitten. Bei der kritischen Temperatur k'' des binären Systems berührt die Grenzkurve die Seite AB, und bei noch höheren Temperaturen liegt die Grenzkurve ganz innerhalb des Dreiecks. Bei jeder beliebigen Temperatur zwischen dem kritischen Punkt des binären Systems (k'') und dem obersten kritischen Punkt des ternären Systems (K) ist daher jedes Paar der drei Komponenten in allen Verhältnissen mischbar, weil die Region der heterogenen flüssigen Systeme jetzt durch eine geschlossene Kurve begrenzt ist, die ganz innerhalb des Dreiecks liegt. Außerhalb dieser Kurve finden sich nur homogene flüssige Systeme. Daher

[1]) Schreinemakers, Zeitschr. phys. Chem. 1900, 33, 78.

müssen binäre Gemische, die durch einen Punkt auf einer der Seiten des Dreiecks repräsentiert werden, homogen sein, da sie alle außerhalb der Grenzkurve für heterogene flüssige Zustände liegen.

2. Die drei Komponenten können zwei Paare von partiell mischbaren Flüssigkeiten bilden.

Im Falle der drei Komponenten Wasser, Alkohol und Bernsteinsäurenitril sind Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar, nicht aber Wasser und Bernsteinsäurenitril oder Alkohol und Bernsteinsäurenitril.

Wasser und Bernsteinsäurenitril können, wie wir bereits gesehen haben (S. 76), zwischen den Temperaturen 13⁰ und 31⁰ zwei flüssige Schichten bilden. Wenn

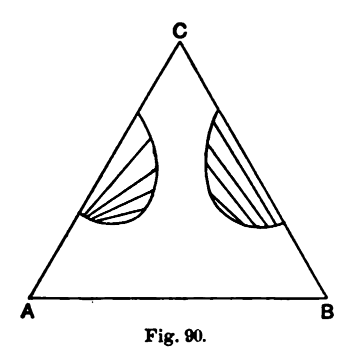


Fig. 90.

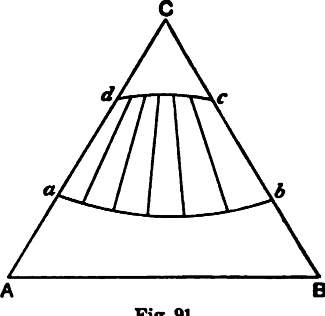


Fig. 91.

daher zwischen diesen Temperaturgrenzen zu einem heterogenen Gemisch von Wasser und Nitril Alkohol, oder zu einem Gemisch von Alkohol und Nitril Wasser hinzugefügt wird, so entstehen zwei heterogene ternäre Systeme, und man erhält in dem dreieckigen Diagramm zwei Grenzkurven, wie Fig. 90 zeigt[1]. Wenn sich die Temperatur ändert, so erleiden auch die Grenzkurven eine ähnliche Veränderung wie die soeben beschriebene. Wenn die Temperatur sinkt, breiten sich die Kurven mehr und mehr nach dem Mittelpunkt des Dreiecks hin aus und können hier schließlich zusammen kommen. Bei noch niedrigeren Temperaturen würden sich die Kurven noch weiter ausdehnen, so daß die beiden heterogenen Regionen zu einem Band in dem dreieckigen Diagramm (Fig. 91) zusammenfließen. Dies ist allerdings bei den drei genannten Komponenten nicht beobachtet worden, da bereits bei einer höheren Temperatur als derjenigen, bei welcher die beiden heterogenen Regionen der flüssigen Phasen verschmelzen könnten, eine feste Phase ausgeschieden wird.

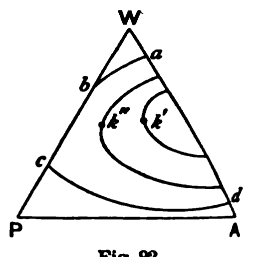


Fig. 92.

Die allmähliche Ausdehnung eines parabolischen in ein bandförmiges Feld flüssiger heterogener ternärer Systeme ist aber bei Wasser, Phenol und Anilin[2]) beobachtet worden. Fig. 92 zeigt drei Isothermen, nämlich diejenigen für 148⁰, 95⁰ und 50⁰. Bei 148⁰ bilden Wasser und Anilin zwei Schichten von der folgenden Zusammensetzung:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Wasser } 83{,}5 \text{ Prozent}\\ \text{Anilin } 16{,}5 \quad ,,\end{array}\right\} \text{ und } \left\{\begin{array}{l}\text{Wasser } 20 \text{ Prozent}\\ \text{Anilin } 80 \quad ,,\end{array}\right.$$

und der kritische Punkt k' hat die Zusammensetzung:

Wasser 65, Phenol 13,2, Anilin 21,8 Prozent.

---

[1]) SCHREINEMAKERS, Zeitschr. phys. Chem. 1898, **27**, 95.
[2]) SCHREINEMAKERS, Zeitschr. phys. Chem. 1899, **29**, 577.

Bei 95° ist die Zusammensetzung der beiden binären Lösungen:

Wasser 93 Prozent, Anilin 7 „ } und { Wasser 8 Prozent, Anilin 92 „

und der Punkt k'' hat die Zusammensetzung:

Wasser 69,9, Phenol 26,6, Anilin 3,5 Prozent.

Bei 50° bildet die Region der heterogenen flüssigen Zustände ein Band und die beiden von Wasser und Anilin gebildeten binären Schichten haben die Zusammensetzung:

Wasser 96,5 Prozent, Anilin 3,5 „ } und { Wasser 5,5 Prozent, Anilin 94,5 „

und die beiden von Wasser und Phenol gebildeten binären Schichten haben die Zusammensetzung:

Wasser 89 Prozent, Phenol 11 „ } und { Wasser 38 Prozent, Phenol 62 „

Hier bilden ferner also alle ternären Gemische von Wasser, Phenol und Anilin, deren Zusammensetzung durch einen Punkt innerhalb des Bandes *abcd* repräsentiert wird, zwei ternäre Lösungen. Wenn dagegen die Zusammensetzung durch einen Punkt außerhalb des Bandes repräsentiert wird, so entsteht nur e i n e homogene Lösung.

3. Die drei Komponenten bilden drei Paare von partiell mischbaren Flüssigkeiten.

Der dritte Hauptfall, welcher vorkommen kann, ist der, daß keine zwei von den drei Komponenten vollkommen miteinander mischbar sind. In diesem Falle erhalten wir drei parabolische Grenzkurven wie in Fig. 93. Wenn wir uns nun



Fig. 93.

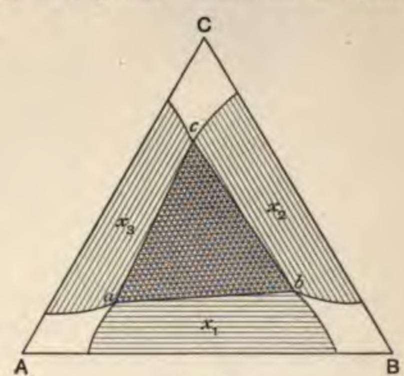


Fig. 94.

vorstellen, daß sich diese drei Kurven nach dem Mittelpunkt des Dreiecks hin ausbreiten, was z. B. eintreten kann, wenn die Temperatur erniedrigt wird, so wird ein Punkt erreicht, bei welchem die Kurven zum Teil aufeinander fallen und das Diagramm nimmt das Ansehen von Fig. 94 an.

Die Punkte *a*, *b* und *c* stellen die Punkte vor, in denen sich die drei Kurven schneiden, und das Dreieck *abc* ist die Region, in welcher die Kurven sich überdecken. Aus diesem Diagramm ersehen wir, daß jedes Gemisch, dessen Zusammensetzung durch einen Punkt in den nicht schraffierten Teilen der Figur an den Ecken des großen Dreiecks dargestellt wird, e i n e homogene Lösung bildet. Wenn die Zusammensetzung einem Punkt entspricht, der in einer der viereckigen Regionen x_1, x_2 und x_3 liegt, so entstehen z w e i ternäre Lösungen. Wenn endlich die Zusammensetzung durch einen Punkt angegeben wird, der

in dem inneren Dreieck liegt, so findet eine Scheidung in drei flüssige Schichten statt.

Da wir in den nicht schraffierten Regionen an den Ecken des Dreiecks drei Komponenten in zwei Phasen haben, einer flüssigen und einer dampfförmigen, so haben diese Systeme drei Freiheitsgrade. Bei konstanter Temperatur ist daher der Zustand des Systems erst dann bestimmt, wenn die Konzentration zweier Komponenten fixiert ist. Ein System, welches einem der viereckigen Gebiete angehört, hat, wie wir gesehen haben, zwei Freiheitsgrade. Außer der Temperatur muß die eine Konzentration fixiert sein. Ein System endlich, dessen Zusammensetzung in das innere Dreieck *a b c* fällt, bildet drei Schichten und besitzt daher nur einen Freiheitsgrad. Wenn nur die Temperatur fixiert ist, so ist auch schon die Zusammensetzung der drei Schichten bestimmt, sie ist nämlich die der Punkte *a*, *b* und *c*, und eine Änderung in der Zusammensetzung des ursprünglichen Gemisches kann hier nur eine Verschiedenheit in den relativen Mengen der drei flüssigen, miteinander im Gleichgewicht befindlichen Schichten, nicht aber eine Verschiedenheit ihrer Zusammensetzung zur Folge haben.

Ein Beispiel eines solchen Systems, welches drei flüssige Phasen bilden kann, findet sich in Wasser, Äther und Bernsteinsäurenitril[1]).

---

[1]) SCHREINEMAKERS, Zeitschr. phys. Chem. 1898, **25**, 543.

Fünfzehntes Kapitel.

Anwesenheit fester Phasen.

A) **Der ternäre eutektische Punkt.** — Indem wir zur Betrachtung der- gen ternären Systeme übergehen, in denen eine oder mehrere feste Phasen mmen mit einer flüssigen Phase existieren können, wollen wir nicht, wie bei Systemen aus zwei Komponenten, die Löslichkeitskurven diskutieren, sondern einfacheren Beziehungen, welche beim Gefrierpunkt beobachtet werden, . wir wollen vor allen Dingen die Gefrierpunktskurven der ternären teme untersuchen.

Da es notwendig ist, nicht nur die wechselnde Zusammensetzung der flüssigen se, sondern auch die Änderung der Temperatur in Betracht zu ziehen, so den wir für die graphische Darstellung der Systeme gerade Prisma (Fig. 95) benutzen. A', B' und C' der Figur bezeichnen daher die Schmelzpunkte der en Komponenten. Wenn wir von der Kompo- te A bei ihrem Schmelzpunkt ausgehen und B zufügen, welches in flüssigem A löslich ist, so wird Gefrierpunkt von A erniedrigt. Ebenso wird der frierpunkt von B durch Hinzufügung von A erniedrigt. f diese Weise erhalten wir die Gefrierpunktskurve $k_1 B'$ für das binäre System; k_1 ist ein eutektischer nkt. Diese Kurve liegt natürlich in einer der Seiten- chen des Prismas. In ähnlicher Weise erhalten wir Gefrierpunktskurven $A' k_2 C'$ und $B' k_3 C'$. Diese rven geben die Zusammensetzung der binären flüs- en Phasen an, die mit einer der reinen Kom- nenten oder, beim eutektischen Punkt, mit einem Gemisch der beiden festen mponenten im Gleichgewicht sind. Wenn jetzt zu dem System, welches B. durch den Punkt k_1 repräsentiert wird, eine kleine Menge der dritten Kom- nente C hinzugefügt wird, so wird die Temperatur, bei welcher die beiden sten Phasen A und B im Gleichgewicht mit der flüssigen Phase existieren nnen, erniedrigt, und diese Erniedrigung des eutektischen Punktes ist um so ößer, je mehr von der Komponente C hinzugefügt wird. In dieser Weise halten wir die Kurve $k_1 K$, welche nach innen und unten läuft und die chselnde Zusammensetzung der ternären flüssigen Phase angibt, mit der ein misch von festem A und B im Gleichgewicht ist. Die Kurven $k_2 K$ und $k_3 K$ d die entsprechenden eutektischen Kurven für die festen Phasen A und C d für die festen Phasen B und C im Gleichgewicht mit ternären Lösungen. m Punkt K sind die drei festen Komponenten mit der flüssigen Phase im ichgewicht, und dieser Punkt repräsentiert daher die niedrigste Tempe- tur, welche von der flüssigen Schmelze im Gleichgewicht mit den ei gegebenen festen Komponenten erreicht werden kann. In jeder ternären eutektischen Kurven, wie man sie nennen kann, schneiden sich zwei

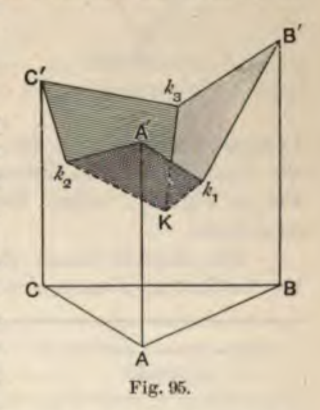


Fig. 95.

Flächen, und im ternären eutektischen Punkt drei Flächen, nämlich $A'k_1Kk_2$, $B'k_1Kk_3$ und $C'k_2Kk_3$. Jeder Punkt auf einer dieser Flächen repräsentiert eine ternäre Lösung im Gleichgewicht mit nur einer Komponente im festen Zustand. Die Durchschnittslinien oder Durchschnittskurven derselben repräsentieren Gleichgewichte mit zwei festen Phasen, und beim Punkt K, dem ternären eutektischen Punkt, sind drei feste Phasen im Gleichgewicht mit einer flüssigen und einer dampfförmigen Phase. Die erwähnten Flächen repräsentieren bivariante Systeme. Eine Komponente im festen Zustand kann mit einer ternären flüssigen Phase unter wechselnden Bedingungen der Temperatur und Konzentration der Komponenten in der Lösung im Gleichgewicht sein, und der Zustand des Systems ist nicht eher bestimmt, als bis diese beiden Variablen, die Temperatur und die Konzentration der flüssigen Phase, fixiert sind. Andererseits repräsentieren die Durchschnittskurven dieser Ebenen univariante Systeme. Bei einer gegebenen Temperatur können zwei feste Phasen mit einer ternären Lösung nur dann im Gleichgewicht existieren, wenn die letztere eine bestimmte Zusammensetzung hat. Der ternäre eutektische Punkt K endlich repräsentiert ein invariantes System. Drei feste Phasen können mit Dampf und einer ternären Lösung nur dann im Gleichgewicht existieren, wenn die letztere eine einzige, ganz bestimmte Zusammensetzung hat und wenn die Temperatur einen einzigen, ganz bestimmten Wert hat. Dieser eutektische Punkt hat daher eine vollkommen bestimmte Lage, die nur von der Natur der drei Komponenten abhängt.

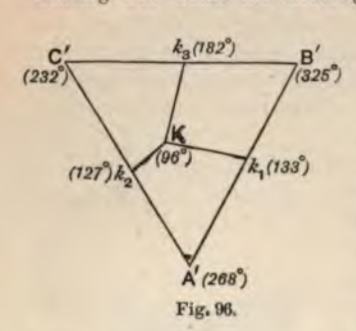


Fig. 96.

Anstatt das Prisma zu benutzen, kann man die Änderung in der Zusammensetzung der ternären Lösungen auch durch die Projektionen der Kurven k_1K, k_2K und k_3K auf die Grundfläche des Prismas angeben. Die betreffende Temperatur wird dann, wie in Fig. 96, neben die verschiedenen eutektischen Punkte und Kurven geschrieben.

Die Zahlen dieses Diagramms beziehen sich auf die eutektischen Punkte für das System Wismut-Blei-Zinn. Die Daten für dieses System sind die folgenden[1]:

Schmelzpunkt des reinen Metalls		Zusammensetzung des binären eutektischen Gemisches			Temperatur des binären eutektischen Punktes
		Bi	Pb	Sn	
Wismut	268°	55	45	—	Bi — Pb, 127°
Blei	325°	58	—	42	Bi — Sn, 133°
Zinn	232°	—	37	63	Pb — Sn, 182°

Zusammensetzung des ternären eutektischen Gemisches			Temperatur des ternären eutektischen Punktes
Bi	Pb	Sn	
52	32	16	96°

Bildung von Verbindungen. — In dem soeben diskutierten Fall kristallisierten die Komponenten aus der Lösung im reinen Zustand aus. Wenn sich dagegen eine feste Verbindung zweier der Komponenten abscheiden kann, so

[1]) Charpy, Compt. rend. 1898, **126**, 1569. Vgl. die Kurven für das System KNO_3 — $NaNO_3$ — $LiNO_3$ (H. R. Carveth, Journ. Physical Chem. 1898, **2**, 209) und Legierungen von Pb — Sn — Bi (E. S. Shepherd, Journ. Physical. Chem. 1902, **6**, 527).

erden die Beziehungen etwas anders. Die Kurven, welche man in einem solchen all erhält, sind in Fig. 97 dargestellt. Aus der Figur ersehen wir, daß die beiden omponenten B und C eine Verbindung bilden, und die Gefrierpunktskurve dieses inären Systems hat daher die durch Fig. 64 (S. 130) dargestellte Form. Ferner xistieren zwei ternäre eutektische Punkte, K_1 und K_2. Die anwesenden festen hasen sind A, B und die Verbindung, beziehungsweise A, C und die Verbindung.

Ein Punkt, der besondere Beachtung verdient, ist der folgende. Man denke ich die ternären eutektischen Kurven auf eine Ebene projiziert, die derjenigen läche des Prismas parallel ist, die B und C enthält, . h. man nehme an, die Konzentrationen der beiden omponenten B und C, die aufeinander einwirken können, eien durch eine konstante Menge der dritten Kompo- ente A ausgedrückt[1]). Man erhält dann Kurven, die n jeder Hinsicht den Gefrierpunktskurven binärer Systeme nalog sind. Man denke sich z. B. die eutektischen Kurven $_1K$ und k_2K in Fig. 95 auf die Seite BC des Prismas rojiziert. Man erhält dann offenbar eine Kurve, die us zwei Zweigen besteht, die in einem eutektischen Punkt usammentreffen. Wenn man dagegen die ternären eutek- ischen Kurven in Fig. 97 auf die Seite BC des Prismas rojiziert, so entsteht eine aus drei Teilen bestehende urve, deren Form aus der Gestalt der Konturlinie $_1K_1K_2k_2$ der Figur zu erkennen ist.

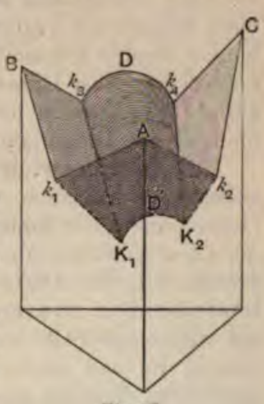


Fig. 97.

Es sind verschiedene Beispiele hiervon untersucht orden, und die folgende Tabelle enthält einige Daten für das System Äthylen- romid (A), Pikrinsäure (B) und β-Naphthol (C), die von BRUNI ermittelt orden sind[2]).

	Temperatur	Anwesende feste Phasen.
unkt k_1	9,41°	Äthylenbromid, Pikrinsäure.
urve k_1K_1	—	Äthylenbromid, Pikrinsäure.
unkt K_1	9,32°	Äthylenbromid, Pikrinsäure und β-Naphtholpikrat.
urve $K_1D'K_2$ . . .	—	Äthylenbromid, β-Naphtholpikrat.
unkt D'	9,75°	Äthylenbromid, β-Naphtholpikrat.
unkt K_2	8,89°	Äthylenbromid, β-Naphthol u. Pikrat.
urve K_2k_2	—	Äthylenbromid, β-Naphthol.
unkt k_2	9,04°	Äthylenbromid, β-Naphthol.

Wenn die ternäre eutektische Kurve eines Systems aus drei Komponenten in welchem eine der Komponenten in konstanter Menge anwesend ist) bestimmt ird, so ist es, wie aus dem Gesagten hervorgeht, möglich, aus der Form der rhaltenen Kurve zu schließen, ob die in wechselnden Mengen anwesenden Kom- onenten rein auskristallisieren oder sich dabei zu einer Verbindung vereinigen. s mag dem Leser überlassen werden, die Kurven für die anderen möglichen ysteme auszuarbeiten. Es leuchtet ein, daß die Projektionen der ternären utektischen Kurven in der angegebenen Weise eine Reihe von Kurven liefern,

[1]) Man muß sich erinnern, daß im dreieckigen Diagramm eine Linie parallel zu einer er Seiten bei einer gegebenen Temperatur eine konstante Menge der Komponente anzeigt, die urch die entgegengesetzte Ecke des Dreiecks angezeigt wird. Daher zeigen Punkte in einer läche parallel zu einer Seite eines geraden Prismas für verschiedene Temperaturen Ände- ngen in den Mengen zweier Komponenten, aber Konstanz in der Menge der dritten an.

[2]) Gazz. chim. ital. 1898, **28**, II, 520.

die in jeder Hinsicht mit den in Fig. 63 bis 65 (S. 130 bis 131) gegebenen binären Kurven übereinstimmen.

Da die Temperaturen der eutektischen Kurven vom Schmelzpunkt der dritten Komponente (A) abhängen, ist es möglich, wenn man Substanzen von sehr verschiedenen Schmelzpunkten benutzt, die gegenseitige Einwirkung zweier Komponenten (z. B. zweier optischer Antipoden) B und C innerhalb weiter Temperaturgrenzen zu untersuchen und so das Gebiet der Stabilität der Verbindung, falls eine solche entsteht, zu bestimmen. Da in manchen Fällen zwei Substanzen, die bei einer Temperatur Mischkristalle bilden, sich bei einer anderen Temperatur zu einer bestimmten Verbindung vereinigen, so können die beschriebenen Beziehungen benutzt werden und sind tatsächlich benutzt worden, um die Temperatur zu ermitteln, bei welcher diese Umwandlung eintritt[1]). Vermittelst dieser Methode fand ADRIANI, daß *i*-Campheroxim unter 103° als racemische Verbindung existiert, während es über dieser Temperatur einen racemischen Mischkristall[2]) bildet (vgl. S. 136).

B) **Gleichgewichte bei höheren Temperaturen. Bildung von Doppelsalzen.** — Nachdem wir die Beziehungen studiert haben, die in der Nähe der Gefrierpunkte der Komponenten beobachtet werden, gehen wir jetzt zur Diskussion der Gleichgewichte über, die bei höheren Temperaturen eintreten können. Dabei wollen wir die Diskussion ganz auf die aus zwei Salzen und Wasser bestehenden Systeme beschränken und unsere Aufmerksamkeit besonders auf diejenigen Fälle richten, in denen das Wasser in relativ großer Menge anwesend ist und als Lösungsmittel wirkt. Auch noch eine andere Einschränkung muß beim Studium dieser Systeme gemacht werden, nämlich die, daß die einzelnen Salze entweder Salze derselben Base oder Salze derselben Säure sind, mit anderen Worten, daß sie ein gemeinsames Ion in der Lösung liefern können. Eine solche Einschränkung ist notwendig, weil andernfalls das System nicht aus drei, sondern aus vier Komponenten bestehen würde[3]).

Umwandlungspunkt. — Bekanntlich gibt es eine Anzahl wasserhaltiger Salze, die beim Erhitzen anscheinend eine partielle Schmelzung erleiden, und im 5. Kapitel ist das Verhalten solcher Hydrate eingehender im Lichte der Phasenregel studiert worden. Wenn z. B. Glaubersalz oder Natriumsulfatdekahydrat auf ungefähr 32,5° erhitzt wird, so schmilzt es teilweise, indem das Kristallwasser entweicht und wasserfreies Natriumsulfat entsteht:

$$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O = Na_2SO_4 + 10\,H_2O \text{ [4])} \;.$$

Die Temperatur 32,5° bildet, wie wir gelernt haben, den Umwandlungspunkt für das Dekahydrat und wasserfreies Salz plus Wasser. Oberhalb dieser Temperatur zerfällt das wasserhaltige Salz und unterhalb derselben vereinigt sich das wasserfreie Salz mit Wasser.

Analoge Erscheinungen kommen in Systemen vor, die von zwei Salzen und Wasser gebildet werden, in denen die Bildung von Doppelsalzen stattfinden kann. Wenn z. B. *d*-Natriumkaliumtartrat über 55° erhitzt wird, so tritt anscheinend partielle Schmelzung ein, und es werden die beiden einzelnen Salze, *d*-Natriumtartrat und *d*-Kaliumtartrat, ausgeschieden. Die Umwandlung wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$4\,NaKC_4O_6H_4 \cdot 4\,H_2O = 2\,Na_2C_4O_6H_4 \cdot 2\,H_2O + 2\,K_2C_4O_6H_4 \cdot \tfrac{1}{2}\,H_2O + 11\,H_2O\,.$$

1) BRUNI, Gazzetta chim. ital. 1898, **28**, II, 508; 1900, 30, I, 35. Siehe auch: BRUNI und FINZI, Accad dei Lincei, 1904, **13**, 349; BRUNI, daselbst, S. 373.

2) Zeitschr. phys. Chem. 1900, **36**, 168.

3) Siehe später 18. Kapitel, Reziproke Salzpaare. Vgl. VAN'T HOFF, Bildung und Spaltung von Doppelsalzen (Leipzig 1892).

4) Im Glaubersalz haben wir ein Beispiel eines sogenannten inkongruenten Schmelzpunktes oder eines Punktes, bei welchem das Hydrat unter Abscheidung eines niederen Hydrates oder des wasserfreien Salzes schmil[illegible]uch MEYERHOFFER, Zeitschr. phys. Chem. 1904, **48**, 109, oder LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEY[illegible]abellen, 2. Aufl. S. 518.

Wenn andererseits Natriumtartrat und Kaliumtartrat in dem durch die rechte ite der Gleichung ausgedrückten Verhältnis mit Wasser gemischt werden, so eibt das System teilweise flüssig, solange die Temperatur über 55° gehalten rd (in einem geschlossenen Gefäß, damit kein Wasser entweicht). Wenn dagen die Temperatur unter diesen Punkt sinkt, so erstarrt die Masse vollständig ter Bildung des wasserhaltigen Doppelsalzes. Unter 55° ist daher das wasserltige Doppelsalz das stabile System, während über dieser Temperatur die iden einzelnen Salze plus gesättigter Lösung stabil sind [1]).

Ein ähnliches Verhalten zeigt das Doppelsalz Kupferdikaliumchlorid $uCl_2 \cdot 2\,KCl \cdot 2\,H_2O$ oder $K_2CuCl_4 \cdot 2\,H_2O$) [2]). Wenn dieses Salz auf 92° erhitzt rd, so wird es zum Teil flüssig, die ursprünglichen blauen tafelförmigen Kristalle rschwinden und es erscheinen braune Kristallnadeln und weiße Würfel. Läßt an die Temperatur sinken, so entsteht wieder das blaue Doppelsalz. Die emperatur 92° ist also der Umwandlungspunkt, bei welchem die umkehrbare eaktion

$$K_2CuCl_4 \cdot 2\,H_2O \rightleftarrows KCuCl_3 + KCl + 2\,H_2O \quad .$$

attfindet.

Die Zersetzung des Natriumkaliumtartrats oder des Kupferdikaliumchlorids terscheidet sich von der Zersetzung des Glaubersalzes dadurch, daß zwei neue ste Phasen entstehen. Beim Kupferdikaliumchlorid ist überdies eins der Zertzungsprodukte selbst wieder ein Doppelsalz.

In den beiden angeführten Beispielen von Zersetzung von Doppelsalzen entand genug Wasser, um eine sehr deutliche partielle Verflüssigung zu bewirken. s sind aber auch Beispiele bekannt, bei denen dies nicht der Fall ist. Wenn B. Kupfercalciumacetat auf 75° erhitzt wird, so zerfällt zwar das Doppelsalz ıch der Gleichung [3])

$$CuCa(C_2H_3O_2)_4 \cdot 8\,H_2O = Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O + Ca(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O + 6\,H_2O$$

die beiden einfachen Salze, aber die Menge des abgespalteten Wassers ist icht hinreichend, um die Erscheinung des partiellen Schmelzens sehr deutlich ervortreten zu lassen, und man beobachtet daher nur eine Umwandlung der ristalle unter Feuchtwerden derselben.

Die vorhergehenden Beispiele, in denen die Zerlegung des Doppelsalzes urch Temperaturerhöhung bewirkt wird, wurden deshalb zuerst ausgewählt, weil ie der Zerlegung des Glaubersalzes mehr analog sind. Es sind aber auch nicht enig Beispiele bekannt, bei denen das Entgegengesetzte stattfindet, Bildung des oppelsalzes oberhalb des Umwandlungspunktes und Spaltung in die Bestandteile nterhalb desselben. Beispiele dieses Verhaltens finden sich in der Bildung von strakanit aus Natriumsulfat und Magnesiumsulfat, sowie in der Bildung von atriumammoniumracemat aus den beiden Natriumammoniumtartraten, auf die ir später zurückkommen werden. Zwischen diesen verschiedenen Systemen errscht jedoch kein wesentlicher Unterschied. Ob Spaltung oder Bildung des oppelsalzes bei Temperaturen über oder unter dem Umwandlungspunkt stattndet, hängt natürlich von der Umwandlungswärme bei diesem Punkt ab. Nach em van't Hoffschen Gesetz des beweglichen Gleichgewichtes (S. 36) findet imlich bei der höheren Temperatur diejenige Umwandlung statt, welche von ärmeabsorption begleitet ist. Wenn daher die Bildung des Doppelsalzes aus n einfachen Salzen von Wärmeabsorption begleitet ist, so entsteht das Doppellz aus den einfachen Salzen, wenn die Temperatur gesteigert wird. Wenn das

[1]) Van Leeuwen, Zeitschr. phys. Chem. 1897, **23**, 35.
[2]) Meyerhoffer, Zeitschr. phys. Chem. 1889, **3**, 336; 1890, **5**, 97.
[3]) Reicher, Zeitschr. phys. Chem. 1887, **1**, 221.

Entgegengesetzte der Fall ist, so zerfällt das Doppelsalz beim Erhitzen in die Einzelsalze[1]).

In denjenigen Fällen, welche bis jetzt studiert worden sind, ist die Umwandlung beim Umwandlungspunkt von einer Aufnahme oder Abspaltung von Wasser begleitet, und in solchen Fällen kann die allgemeine Regel gegeben werden, daß, wenn das Kristallwasser der beiden einfachen Salze zusammen größer ist als das Kristallwasser des Doppelsalzes, das letztere aus den ersteren durch Temperaturerhöhung erzeugt wird (z. B. Astrakanit aus Natriumsulfat und Magnesiumsulfat); wenn dagegen das Doppelsalz mehr Kristallwasser enthält als die beiden einfachen Salze, so bewirkt Erhöhung der Temperatur Spaltung des Doppelsalzes. Wenn wir nach dem Zusammenhang dieser Regel mit dem Gesetz von VAN'T HOFF suchen, so finden wir ihn darin, daß die mit der Hydratisierung oder Entwässerung von Salzen verbundene Wärmetönung viel größer ist als die der anderen Umwandlungen, welche stattfinden, und daß sie daher das Zeichen der gesamten Wärmetönung bestimmt[2]).

Dampfdruck. Fünffacher Punkt. — Beim Glaubersalz schneidet, wie wir sahen, bei einer bestimmten Temperatur die Dampfdruckkurve des kristallwasserhaltigen, festen Salzes diejenige der gesättigten Lösung von wasserfreiem Natriumsulfat. Dieser Punkt ist, wie man sich erinnern wird, ein vierfacher Punkt, bei welchem die vier Phasen Natriumsulfatdekahydrat, wasserfreies Natriumsulfat, Lösung und Dampf koexistieren können. Er ist zugleich der Durchschnittspunkt der Kurven für vier univariante Systeme. Bei der Bildung von Doppelsalzen findet man ähnliche Beziehungen, aber auch gewisse Unterschiede, welche ihren Grund darin haben, daß wir es hier mit Systemen aus drei Komponenten zu tun haben. Es sollen hier zwei Fälle kurz beschrieben werden, einer, in welchem die Bildung, und einer, in welchem die Zersetzung eines Doppelsalzes stattfindet, wenn die Temperatur erhöht wird.

Wenn man ein Gemisch von festem Natriumsulfatdekahydrat und festem Magnesiumsulfatheptahydrat erhitzt, so findet bei 22° teilweises Schmelzen unter Bildung von Astrakanit statt. Bei dieser Temperatur können also die folgenden fünf Phasen koexistieren:

$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$; $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$; $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$; Lösung; Dampf.

Unter diesen Bedingungen haben wir also einen fünffachen Punkt, und da drei Komponenten in fünf Phasen vorhanden sind, so ist das System invariant. Dieser Punkt ist also der Durchschnittspunkt von Kurven für fünf univariante Systeme, von denen in diesem Falle jedes aus vier Phasen bestehen muß. Diese Systeme sind:

I. $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$; $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$; $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot H_2O$; Dampf.
II. $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$; $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$; Lösung; Dampf.
III. $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$; $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$; Lösung; Dampf.
IV. $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$; $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$; Lösung; Dampf.
V. $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$; $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$; $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$; Lösung.

Wenn man die Dampfdrucke dieser verschiedenen Systeme graphisch darstellt, so erhält man ein Diagramm wie in Fig. 98[3]), in der die Kurven der gegebenen Aufzählung entsprechend numeriert sind. Wenn das System I erhitzt wird, so nimmt der Dampfdruck zu, bis beim fünffachen Punkt die flüssige Phase

[1]) Andere Beispiele der Bildung und Zersetzung von Doppelsalzen beim Umwandlungspunkt findet der Leser in dem bereits zitierten Werk von VAN'T HOFF: Über die Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, auch in BANCROFT, Phase Rule, S. 180.

[2]) BANCROFT, Phase Rule, S. 183.

[3]) ROOZEBOOM, Zeitschr. phys. Chem. 1888, **2**, 514.

entsteht, und es hängt dann von den relativen Mengen der verschiedenen ıb, ob beim weiteren Erhitzen das System III, IV oder V entsteht. Wenn beiden ersten entsteht, so erhalten wir den ıck der Lösungen, die gleichzeitig in bezug Doppelsalz und je eins der einfachen Salze sind. Wenn dagegen die Dampfphase ver- t, so erhält man den Druck der konden- ysteme, die aus Doppelsalz, zwei einfachen nd Lösung bestehen. Diese Kurve gibt daher lerung des Umwandlungspunktes mit uck an, und da wir es bei den gewöhn- lestimmungen des Umwandlungspunktes in Gefäßen in Wirklichkeit mit kondensierten ı unter dem Druck einer Atmosphäre zu tun o kann offenbar der so bestimmte Umwand-

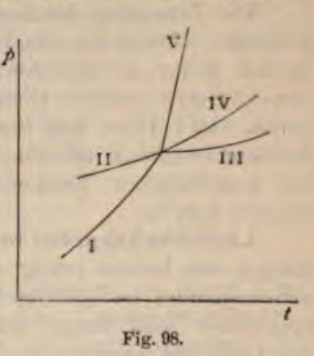


Fig. 98.

kt nicht genau mit dem fünffachen Punkt zusammenfallen (bei dem sich em unter dem Druck seines eignen Dampfes befinden soll). Allein der at, wie auch in anderen kondensierten Systemen, nur einen geringen Ein- die Temperatur des Umwandlungspunktes. Ob der Druck den Umwand- kt erhöht oder erniedrigt, hängt davon ab, ob die Umwandlung von Ver- g oder Verminderung des Volums begleitet ist (Satz von VAN'T HOFF und ELIER, S. 36). Bei der Bildung von Astrakanit findet Ausdehnung statt, Umwandlungspunkt wird daher durch Druckzunahme erhöht. Für dieses ind zwar keine Messungen ausgeführt worden, Existenz einer solchen Kurve ist für das Kupferacetat und Calciumacetat experimentell esen worden (s. unten)[1].

Dampfdruckdiagramm für Kupfercalcium- ıd Wasser (Fig. 99) ist fast das umgekehrte its diskutierten Diagramms. In diesem Falle Doppelsalz beim Erhitzen zersetzt und die ıg ist von Kontraktion begleitet. Kurve I Dampfdruckkurve für Doppelsalz, die zwei ı Salze (S. 163) und Dampf. Die Kurven II geben die Dampfdrucke von Lösungen an, ezug auf das Doppelsalz und eins der ein-

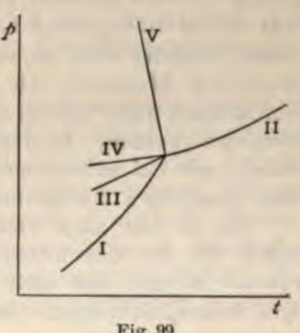


Fig. 99.

alze gesättigt sind. Kurve IV ist die Druckkurve für die in bezug auf en einfachen Salze gesättigten Lösungen, und Kurve V repräsentiert auch ler die Änderung des Umwandlungspunktes mit dem Druck. Wenn man iagramm untersucht, so findet man, daß Kupfercalciumacetat nur unter- s fünffachen Punktes existieren kann, während Astrakanit oberhalb und ı desselben existieren kann. Dieses Verhalten findet sich nur in den-

[1] er Einfluß des Druckes auf den Umwandlungspunkt ist quantitativ von VAN'T HOFF, nd DAWSON (Zeitschr. phys. Chem. **39**, 27, 34; VAN'T HOFF, Zur Bildung der ozeanischen ıngen, I, 66, Braunschweig, 1905) für den Tachhydrit bestimmt worden. Dieses Salz ıs Magnesiumchlorid und Calciumchlorid bei 22° nach der Gleichung

$$2\,MgCl_2 \cdot 6\,H_2O + CaCl_2 \cdot 6\,H_2O \overset{22^\circ}{\rightleftarrows} Mg_2Cl_6Ca \cdot 12\,H_2O + 6\,H_2O \quad .$$

wandlungspunkt steigt um 0,016° für eine Druckzunahme von 1 Atm., da die Bildung ydrit von Ausdehnung begleitet ist. Die nach der theoretischen Formel (S. 36) be- ahl ist 0,013° per Atm.

ın man den Einfluß des Druckes des Meerwassers auf die Bildungstemperatur des s berechnet (was mit Rücksicht auf das natürliche Vorkommen dieses Salzes von Inte- so ergibt sich, daß eine Wassertiefe von 1500 m, die einen Druck von 180 Atm. aus- ildungstemperatur des Tachhydrits nur um ungefähr 3° verändert. Die Wirkung ist also ıäßig unbedeutend.

jenigen Fällen, in denen das Doppelsalz durch Temperaturerhöhung zersetzt wird und die Zersetzung von einer Volumverminderung begleitet ist[1]).

Die Zersetzung des Kupfercalciumacetats in die beiden einfachen Salze und gesättigte Lösung ist, wie bereits erwähnt wurde, von Kontraktion begleitet, und es war daher zu erwarten, daß Zunahme des Druckes den Umwandlungspunkt erniedrigen würde. Diese Erwartung ist durch den Versuch bestätigt worden, indem VAN'T HOFF und SPRING fanden, daß der Umwandlungspunkt unter dem Atmosphärendruck allerdings ungefähr 75° ist, daß aber das Doppelsalz sogar bei gewöhnlicher Temperatur zerfällt, wenn der Druck auf 6000 Atm. gesteigert wird[2]).

Löslichkeitskurven beim Umwandlungspunkt. — Beim Umwandlungspunkt können, wie bereits gezeigt wurde, das Doppelsalz und die beiden einfachen Salze nebeneinander im Gleichgewicht mit derselben Lösung existieren. Der Umwandlungspunkt muß daher der Durchschnittspunkt zweier Löslichkeitskurven sein, der Löslichkeitskurve des Doppelsalzes und der Löslichkeitskurve des Gemisches der beiden einfachen Salze. Es muß hier bemerkt werden, daß wir es nicht mit den Löslichkeitskurven der einfachen Salze getrennt zu tun haben, denn da die Systeme aus drei Komponenten bestehen, so kann eine einzelne feste Phase bei einer gegebenen Temperatur mit Lösungen von verschiedener Zusammensetzung im Gleichgewicht sein, und erst zwei feste Phasen in Berührung mit Lösung (und Dampf) können daher notwendigerweise ein univariantes System geben. Dasselbe gilt natürlich für die Löslichkeit des Doppelsalzes, denn ein Doppelsalz bildet ebenfalls eine einzelne Phase und kann daher mit Lösungen von wechselnder Zusammensetzung im Gleichgewicht existieren. Wenn wir aber die Einschränkung machen (was wir im vorliegenden Falle zunächst tun), daß das feste Doppelsalz nicht durch Wasser zersetzt wird, so enthält die Lösung die einfachen Salze in denselben relativen Mengen, wie sie im festen Doppelsalz enthalten sind, und das System kann daher als ein solches von zwei Komponenten, Doppelsalz und Wasser, betrachtet werden. In diesem Falle genügt eine feste Phase nebst Lösung und Dampf, um ein univariantes System zu bilden, und die Löslichkeit hat daher bei einer gegebenen Temperatur einen vollkommen bestimmten Wert.

Da in fast allen Fällen die Löslichkeit in offenen Gefäßen bestimmt wird, wollen wir bei der folgenden Diskussion annehmen, daß die Dampfphase abwesend ist und daß sich das System unter einem konstanten Druck, nämlich dem Atmosphärendruck, befindet. Mit dieser Einschränkung bilden daher vier Phasen ein invariantes System, drei Phasen ein univariantes und zwei Phasen ein bivariantes System.

Fig. 100.

Wir wissen bereits, daß bei Natriumsulfat und Wasser die Löslichkeitskurve des Salzes beim Umwandlungspunkt eine plötzliche Änderung der Richtung erleidet und daß diese von einer Änderung der festen Phase begleitet ist, die mit der Lösung im Gleichgewicht ist. Dasselbe Verhalten findet sich auch bei Doppelsalzen. Um dies zu erläutern, wollen wir kurz die Löslichkeitsverhältnisse einiger Doppelsalze diskutieren, und zwar wollen wir mit einem der einfachsten Fälle beginnen, der Bildung von Rubidiumracemat aus *d*- und *l*-Rubidiumtartrat. Die Löslichkeiten sind in Fig. 100 schematisch dargestellt, und die numerischen Daten sind in der folgenden Tabelle enthalten. Die Löslichkeit ist durch die

[1]) ROOZEBOOM, Zeitschr. phys. Chem. 1887, 1, 227.
[2]) Zeitschr. phys. Chem. 1887, 1, 227.

nzahl der Gramm-Moleküle $Rb_2C_4H_4O_6$ ausgedrückt, die in 100 Gramm-[olekülen Wasser enthalten sind[1]).

Temperatur	Löslichkeit des Tartratgemisches	Löslichkeit des Racemats.
25°	13,03	10,91
35°	—	12,63
40,4°	—	13,48
40,7°	13,46	—
54°	13,83	—

In Fig. 100 stellt die Kurve *AB* die Löslichkeit des Racemats, die Kurve *A'BC* lie Löslichkeit des Tartratgemisches vor. Unterhalb des Umwandlungspunktes st also die Löslichkeit des Racemats geringer als die des Tartratgemisches. Die n bezug auf das letztere gesättigte Lösung ist in bezug auf das Racemat über-ättigt, wenn also ein fester Kristallkeim des letzteren zugesetzt wird, so scheidet ich Racemat aus, und wenn die beiden Tartrate im Gemisch in äquimolekularen fengen anwesend sind, so verschwinden sie schließlich vollständig und es bleibt ur Racemat als feste Phase übrig. Die Lösung hat dann eine Zusammen-etzung, die durch einen Punkt der Kurve *AB* angegeben wird. Oberhalb des Jmwandlungspunktes würde umgekehrt die gesättigte Lösung des Racemats in ezug auf die beiden Tartrate übersättigt sein, und es würde Umwandlung in lie letzteren erfolgen. Wenn man daher eine Lösung äquimolekularer Mengen on *d*- und *l*-Rubidiumtartrat bei einer Temperatur über 40° verdampfen läßt, o scheidet sich ein Gemisch der beiden Tartrate aus. Bei Temperaturen unter 10° dagegen scheidet sich das Racemat aus.

Ähnliche Beziehungen findet man zwischen *d*- und *l*-Natriumammoniumtartrat ind Natriumammoniumracemat, aber in diesem Falle ist das Racemat in Berührung nit der Lösung oberhalb des Umwandlungspunktes (27°) die stabile Form[2]). Jnterhalb des Umwandlungspunktes liegt daher die Löslichkeitskurve der ge-nischten Tartrate unter der Löslichkeitskurve des Racemats. Unterhalb des Um-vandlungspunktes zerfällt daher festes Natriumammoniumracemat in Berührung nit Lösung in ein Gemisch von festem *d*- und *l*-Natriumammoniumtartrat. Bei iner höheren Temperatur, 35°, zerfällt Natriumammoniumracemat in Natrium-acemat und Ammoniumracemat[3]).

Das Verhalten des Natriumammoniumracemat ist deshalb von Interesse, veil es die erste racemische Substanz war, die durch einen Kristalli-ationsprozeß in ihre optisch aktiven Formen zerlegt wurde. PASTEUR[4]) rhielt, indem er eine Lösung von Traubensäure halb mit Natron und halb mit Ammoniak neutralisierte und die Lösung verdampfen ließ, ein Gemisch von *d*- und -Natriumammoniumtartrat. PASTEUR wußte nichts von der Existenz eines Umwand-ungspunktes, und daß sein Versuch gelang, war dem günstigen Umstand zu ver-lanken, daß er die Lösung bei einer Temperatur unter 27° verdampfen ließ. Hätte r eine höhere Temperatur angewandt, so würde eine Spaltung des Racemats in lie beiden enantiomorphen Formen nicht stattgefunden haben. Aus diesem Grunde nißlang der Versuch STAEDELS, dieselbe Spaltung zu bewirken[5]).

Zersetzung des Doppelsalzes durch Wasser. — In den beiden be-chriebenen Fällen besitzen die Löslichkeitsverhältnisse beim Umwandlungspunkt

[1]) VAN'T HOFF u. MÜLLER, Ber. 1898, **21**, 2206.
[2]) VAN'T HOFF u. VAN DEVENTER, Zeitschr. phys. Chem. 1887, **1**, 165.
[3]) Eine ausführliche Diskussion der Löslichkeitsverhältnisse von Natriumammoniumracemat ndet sich bei VAN'T HOFF, Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, S. 81.
[4]) Ann. chim. phys. 1848, [3], **24**, 442.
[5]) Siehe VAN'T HOFF u. VAN DEVENTER, Zeitschr. phys. Chem. 1887, **1**, 165.

einen einfacheren Charakter als bei den meisten Doppelsalzen. Bringt man bei einer Temperatur oberhalb des Umwandlungspunktes ein Gemisch von *d*- und *l*-Rubidiumtartrat in äquimolekularen Mengen in Berührung mit Wasser, so erhält man eine Lösung, die in bezug auf beide enantiomorphe Formen gesättigt ist, und da die Löslichkeit der beiden optischen Antipoden, ebenso die Wirkung des einen auf die Löslichkeit des anderen dieselbe ist, so enthält die Lösung äquimolekulare Mengen des *d*-Salzes und des *l*-Salzes. Wenn jetzt die Lösung in Berührung mit den festen Salzen bis gerade unter den Umwandlungspunkt abgekühlt wird, so wird sie in bezug auf das Racemat übersättigt und dieses scheidet sich aus. Hierdurch wird die Lösung in bezug auf das Gemisch der aktiven Salze ungesättigt und diese müssen daher in Lösung gehen. Da die letzteren in gleichem Grade löslich sind, so lösen sich gleiche Mengen von beiden, und es wird eine weitere Menge des Racemats ausgeschieden. Diese Prozesse der Auflösung und Ausscheidung schreiten so lange fort, bis die einfachen Tartrate vollständig verschwunden sind und nur Racemat als feste Phase übrig ist. Infolge der identischen Löslichkeit der beiden Tartrate wird beim Passieren des Umwandlungspunktes kein Überschuß einer der beiden Formen übrig bleiben. Hieraus folgt, daß das Racemat als einzige feste Phase in Berührung mit ihrer gesättigten Lösung beim Umwandlungspunkt existieren kann, oder, mit anderen Worten, das Racemat wird beim Umwandlungspunkt nicht durch Wasser zersetzt. Dasselbe Verhalten zeigt auch das Natriumammoniumracemat bei 27°, da die beiden enantiomorphen Natriumammoniumtartrate ebenfalls identische Löslichkeit besitzen.

Ein ganz anderes Verhalten zeigt dagegen z. B. der Astrakanit und die Mehrheit der Doppelsalze, da die Löslichkeit der einfachen Salze, aus denen sie bestehen, nicht dieselbe ist. Wenn z. B. ein Gemisch von Natriumsulfat und Magnesiumsulfat in äquimolekularen Mengen unterhalb des Umwandlungspunktes (22°) im Überschuß mit Wasser in Berührung gebracht wird, so löst sich mehr Magnesiumsulfat als Natriumsulfat. Die Löslichkeit dieser beiden Salze in einer gemeinsamen Lösung ist durch die folgenden Zahlen gegeben, welche die Anzahl der Salzmoleküle in 100 Molekülen Wasser ausdrücken[1].

Zusammensetzung von Lösungen,
die in bezug auf $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ und $MgSO_4 \cdot 10H_2O$
gesättigt sind.

Temperatur	Na_2SO_4	$MgSO_4$
18,5°	2,16	4,75
24,5°	3,43	4,68

Beim Umwandlungspunkt enthält also die Lösung offenbar mehr Magnesiumsulfat als Natriumsulfat, und dies muß auch noch der Fall sein, wenn sich Astrakanit ausscheidet, der Natriumsulfat und Magnesiumsulfat in äquimolekularen Mengen enthält. Wenn daher die Temperatur ein wenig über den Umwandlungspunkt erhöht wird, so gehen Magnesiumsulfat und Natriumsulfat in Lösung, aber das erstere in größerer Menge als das letztere, und es scheidet sich Astrakanit aus. Dieser Prozeß schreitet solange fort, bis alles feste Magnesiumsulfat verschwunden ist und ein Gemisch von Astrakanit und Natriumsulfatdekahydrat als feste Phasen übrig bleibt. Da jetzt vier Phasen anwesend sind, so ist das System bivariant, wird aber univariant, weil wir angenommen haben, daß das System

[1]) Meyerhoffer, Zeitschr. phys. Chem. 1890, 5, 121.

nter einem Drucke von $p = 1$ Atm. ist, und wir daher die Zahl der Freiheiten m eins vermindert haben, und folglich hat bei einer gegebenen Temperatur die ösung eine bestimmte Zusammensetzung, die aus der folgenden Tabelle zu erehen ist.

Zusammensetzung einer Lösung, die in bezug auf $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ und $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ gesättigt ist.

Temperatur	Na_2SO_4	$MgSO_4$
22°	2,95	4,70
24,5°	3,45	3,62

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß bei einer Temperatur unmittelbar über em Umwandlungspunkt eine Lösung in Berührung mit den beiden festen Phasen, strakanit und Glaubersalz, relativ weniger Natriumsulfat enthält als eine reine ösung von Astrakanit enthalten würde, da in diesem Falle gleiche molekulare lengen von Na_2SO_4 und $MgSO_4$ gelöst sein würden. Eine Lösung, die in bezug uf Astrakanit allein gesättigt ist, entält mehr Natriumsulfat als die in beug auf Astrakanit plus Glaubersalz esättigte Lösung, und das letztere ird infolgedessen ausgeschieden. Venn daher Astrakanit bei einer em Umwandlungspunkt naheliegenden 'emperatur mit Wasser in Berührung ebracht wird, so erleidet er eine ersetzung unter Abscheidung von laubersalz (wenn Übersättigung auseschlossen ist).

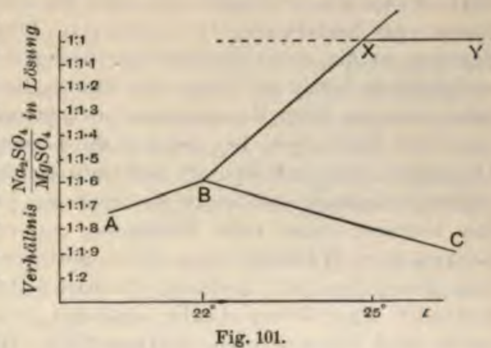
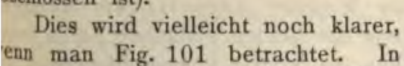


Fig. 101.



Dies wird vielleicht noch klarer, 'enn man Fig. 101 betrachtet. In iesem Diagramm stellen die Ordinaten das Verhältnis von Natriumsulfat zu Magesiumsulfat in den Lösungen dar, und die Abszissen bedeuten die Temperaturen. ie Linie AB repräsentiert Lösungen, die in bezug auf ein Gemisch der einfachen alze gesättigt sind (S. 168); BC bezieht sich auf Lösungen im Gleichgewicht it Astrakanit und Magnesiumsulfat, und BX gibt die Zusammensetzung von ösungen an, die mit den festen Phasen Astrakanit und Glaubersalz in Berührung nd. Die Werte der Löslichkeit sind in der folgenden Tabelle und in der Tabelle uf S. 168 enthalten und sind, wie vorher, in Gramm-Molekülen in 100 Gramm-Iolekülen Wasser ausgedrückt[1]).

Temperatur	Astrakanit + Natriumsulfat		Astrakanit + Magnesiumsulfat	
	Na_2SO_4	$MgSO_4$	Na_2SO_4	$MgSO_4$
18,5°	—	—	3,41	4,27
22°	2,95	4,70	2,85	4,63
24,5°	3,45	3,62	2,68	4,76
30°	4,58	2,91	2,30	5,31
35°	4,30	2,76	1,73	5,88

[1]) ROOZEBOOM, Zeitschr. phys. Chem. 1888, **2**, 518.

Beim Umwandlungspunkt ist das Verhältnis von Natriumsulfat zu Magnesiumsulfat annähernd 1 : 1,6. In Lösungen, die in bezug auf Astrakanit und Glaubersalz gesättigt sind, nimmt die relative Menge von Natriumsulfat mit steigender Temperatur zu, in Lösungen, die in bezug auf Astrakanit und Magnesiumsulfat gesättigt sind, nimmt dagegen das Verhältnis von Natriumsulfat zu Magnesiumsulfat ab.

Wenn wir nur die Temperaturen oberhalb des Umwandlungspunktes betrachten, so ersehen wir aus der Figur, daß Lösungen, die durch Punkte über der Linie *BX* repräsentiert werden, relativ mehr Natriumsulfat enthalten als Lösungen in Berührung mit Astrakanit und Glaubersalz; und Lösungen, die unterhalb der Linie *BC* liegen, enthalten relativ mehr Magnesiumsulfat als Lösungen, die mit diesem Salz und Astrakanit gesättigt sind. Diese Lösungen sind daher nicht stabil, sondern sie scheiden in dem einen Falle Astrakanit und Glaubersalz, im anderen Falle Astrakanit und Magnesiumsulfat aus, bis ein Punkt auf *BX* oder *BC* erreicht wird. Alle Lösungen jedoch, die rechts von *CBX* liegen, sind in bezug auf diese beiden Paare von Salzen ungesättigt, und nur die durch die Linie *XY* repräsentierten Lösungen (die äquimolekulare Mengen von Natriumsulfat und Magnesiumsulfat enthalten) sind in bezug auf das reine Doppelsalz gesättigt.

Umwandlungsintervall. — Durch Fig. 101 wird noch ein anderer Punkt im Verhalten des Astrakanits und der Doppelsalze überhaupt aufgeklärt. Bei Temperaturen zwischen den durch die Punkte *B* und *X* repräsentierten wird das Doppelsalz, wenn es in Berührung mit Wasser gebracht wird, unter Abscheidung von Natriumsulfat zersetzt. Oberhalb der Temperatur des Punktes *X* dagegen ist die reine Bodenkörperlösung des Doppelsalzes stabil, weil sie ungesättigt ist in bezug auf jedes der Einzelsalze in Gegenwart von festem Doppelsalz, daher also von jeder Komponente noch etwas aufnehmen kann. Bei Temperaturen also über derjenigen, bei welcher die Lösung in gleichzeitiger Berührung mit dem Doppelsalz und dem weniger löslichen einfachen Salz die einfachen Salze in demselben Verhältnis enthält, in welchem sie im Doppelsalz enthalten sind, löst sich das letztere, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Das Intervall zwischen derjenigen Temperatur, bei welcher die Möglichkeit der Bildung des Doppelsalzes anfängt (Umwandlungspunkt), und derjenigen, bei welcher das Doppelsalz aufhört, von Wasser zersetzt zu werden, heißt das Umwandlungsintervall[1]). Wenn die beiden einfachen Salze beim Umwandlungspunkt identische Löslichkeit haben, so ist das Umwandlungsintervall gleich Null, wie z. B. im Falle des Rubidiumracemats.

In denjenigen Fällen, in denen das Doppelsalz die stabile Form unter dem Umwandlungspunkt ist, erstreckt sich das Umwandlungsintervall abwärts auf eine niedrigere Temperatur. Fig. 97 hat dann die umgekehrte Form.

Rückblick. — Wir haben gelernt, daß die Bildung der Doppelsalze aus den einfachen Salzen, sowie das Zerfallen der Doppelsalze in die einfachen Salze an eine bestimmte Temperatur, die sogenannte Umwandlungstemperatur, gebunden ist. Bei dieser Umwandlungstemperatur schneiden sich zwei Dampfdruckkurven, nämlich eine Dampfdruckkurve eines Gemisches der festen einfachen Salze und die Dampfdruckkurve der gesättigten Lösung des Doppelsalzes, oder die Dampfdruckkurve des festen Doppelsalzes und die Dampfdruckkurve der mit den gemischten einfachen Salzen gesättigten Lösung. Auch die Löslichkeitskurven dieser beiden Systeme schneiden sich beim Umwandlungspunkt, aber wenn auch die Bildung des Doppelsalzes beim Umwandlungspunkt beginnt, so kann vollständige Stabilität in Berührung mit Wasser doch erst bei einer Temperatur über (oder unter) diesem Punkt erreicht werden. Nur wenn die Temperatur außerhalb des Umwandlungsintervalls liegt, löst sich ein Doppelsalz (z. B. die Alaune) in Wasser ohne Zersetzung.

[1]) Meyerhoffer, Zeitschr. phys. Chem. 1890, **5**, 109. Über die Bedeutung des Umwandlungsintervalles bei optisch-aktiven Substanzen siehe Meyerhoffer, Ber. **1904**, **37**, 2604.

Sechzehntes Kapitel.

Isothermen und das räumliche Modell.

Im vorhergehenden Kapitel betrachteten wir die Änderungen der Löslichkeit von Doppelsalzen und von Gemischen der einfachen Salze, aus denen sie bestehen, mit der Temperatur. Dabei richteten wir unsere Aufmerksamkeit namentlich auf die Beziehungen zwischen den beiden Systemen beim Umwandlungspunkt. Wir wollen jetzt das Studium der Systeme aus drei Komponenten damit beschließen, daß wir ganz kurz die Löslichkeitsbeziehungen bei konstanter Temperatur oder die isothermischen Löslichkeitskurven diskutieren. Dies wird neues Licht verbreiten über die Änderung der Löslichkeit einer Komponente durch die Hinzufügung einer anderen Komponente, sowie auf die Bedingungen der Bildung und der stabilen Existenz von Doppelsalzen in Lösung. Mit Hilfe dieser Isothermen werden auch die Erscheinungen der Kristallisation bei konstanter Temperatur — Erscheinungen, die nicht nur wissenschaftliches Interesse haben, sondern die auch für die Fabrikation von Doppelsalzen von großer Bedeutung sind — besser verstanden werden[1]).

Auch die Methode der bildlichen Darstellung der Änderung der Konzentration der beiden in Lösung befindlichen Salze mit der Temperatur soll kurz beschrieben werden.

Nichtbildung von Doppelsalzen. — Fig. 102 zeigt die Löslichkeitskurven zweier Salze *A* und *B*, die bei der gegebenen Temperatur kein Doppelsalz bilden[2]). Die Ordinaten geben die Menge von *A*, die Abszissen die Menge von *B* in derselben Menge der dritten Komponente, des Lösungsmittels, an. Der Punkt *A* gibt also die Löslichkeit des Salzes *A* und der Punkt *B* die Löslichkeit des Salzes *B* bei der gegebenen Temperatur an. Da wir es mit einem System aus drei Komponenten zu tun haben, so bildet eine feste Phase in Berührung mit Lösung ein bivariantes System (in Abwesenheit der Dampfphase und unter konstantem Druck). Daher kann bei jeder gegebenen Temperatur die Konzentration der Lösung im Gleichgewicht mit der festen Phase eine Änderung erleiden. Wenn also zu einer reinen Lösung von *A* eine kleine Menge von *B* hinzugefügt wird, so wird in der Tat die Löslichkeit von *A* im allgemeinen verändert werden. In der Regel wird sie vermindert, zuweilen aber auch vermehrt[3]). Die Kurve *AC* stellt die wechselnde Zusammensetzung der Lösung im Gleichgewicht mit der festen Komponente *A* dar. Ebenso stellt *BC* die Zusammensetzung der Lösungen in

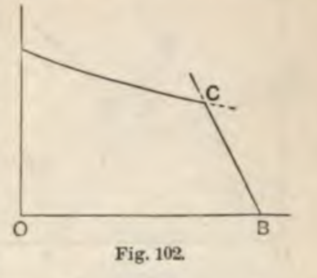


Fig. 102.

[1]) Vgl. namentlich VAN'T HOFF, Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, S. 3 ff; ROOZEBOOM, Zeitschr. phys. Chem. 1892, **10**, 158; BANCROFT, Phase Rule, S. 201, 209.

[2]) Hier muß dieselbe Einschränkung wie im vorigen Kapitel gemacht werden, nämlich daß die beiden Salze in Lösung ein gemeinsames Ion geben.

[3]) Z. B. bei Hinzufügung von Ammoniumchlorid zu Lösungen von Ferrichlorid (ROOZEBOOM, Zeitschr. phys. Chem. 1892, **10**, 149).

Berührung mit reinem *B* als fester Phase dar. Beim Punkt *C*, in welchem sich die beiden Kurven schneiden, sind zwei feste Phasen, reines *A* und *B*, im Gleichgewicht mit Lösung, und das System wird bei gegebener Temperatur invariant. Bei diesem Punkt ist die Lösung in bezug auf **beide** Salze gesättigt und muß bei einer gegebenen Temperatur eine bestimmte Zusammensetzung haben. Wenn wir z. B. annehmen, *A* sei Natriumsulfatdekahydrat und *B* Magnesiumsulfatheptahydrat und die Temperatur sei 18,5° (d. h. unter dem Umwandlungspunkt), so würde der Punkt *C* eine Lösung repräsentieren, die 2,16 Gramm-Moleküle Na_2SO_4 und 4,57 Gramm-Moleküle $MgSO_4$ auf 100 Gramm-Moleküle Wasser enthält (S. 168). Die Kurve *ACB* ist die Grenzkurve für gesättigte Lösungen. Lösungen, welche außerhalb dieser Kurve liegen, sind **übersättigt**, Lösungen, die in der Fläche *ACBO* liegen, sind ungesättigt.

Fig. 103.

Bildung eines Doppelsalzes. — Wenn die Temperatur außerhalb [1]) des Umwandlungsintervalls liegt, so ist es, wie wir bereits im vorhergehenden Kapitel gelernt haben, möglich, eine reine gesättigte Lösung des Doppelsalzes zu bereiten. Wenn wir nun annehmen, das Doppelsalz enthalte die beiden einfachen Salze in äquimolekularen Mengen, so muß diese gesättigte Lösung durch einen Punkt repräsentiert werden, der auf der Halbierungslinie des Winkels *AOB* liegt, z. B. den Punkt *D* in Fig. 103. Ein Doppelsalz ist aber nur eine einzige Phase und kann daher bei konstanter Temperatur in Berührung mit Lösungen von verschiedenen Konzentrationen existieren, wie sie durch *EDF* repräsentiert werden.

Wir wollen jetzt die Beziehungen zwischen der Löslichkeitskurve für das Doppelsalz und den Löslichkeitskurven für die einfachen Salze vergleichen. Wir wollen annehmen, das Doppelsalz entstehe aus den einfachen Salzen, wenn (wie bei der Bildung von Astrakanit) die Temperatur über einen gewissen Punkt gesteigert wird. Bei einer Temperatur unterhalb des Umwandlungspunktes ist, wie wir gesehen haben, die Löslichkeit des Doppelsalzes größer als die Löslichkeit des Gemisches der einfachen Salze. Die Kurve *EDF* muß daher über dem Punkt *C* liegen, in der Region, die Lösungen repräsentiert, welche in bezug auf die einfachen Salze übersättigt sind (Fig. 104). Eine solche Lösung würde aber metastabil sein, und wenn sie mit den einfachen festen Salzen in Berührung gebracht würde, so würden diese ausgeschieden werden und es würde eine Lösung entstehen, die durch den Punkt *C* repräsentiert wird. Bei dieser Temperatur würde also die isothermische Löslichkeitskurve nur aus zwei Zweigen bestehen.

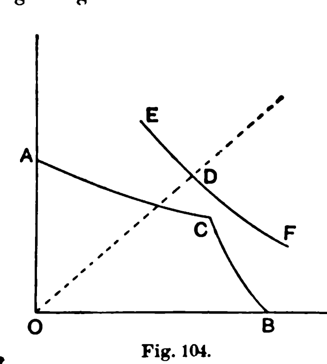


Fig. 104.

Wir wollen jetzt annehmen, die Temperatur sei die des Umwandlungspunktes. Bei diesem Punkt kann das feste Doppelsalz zusammen mit den festen einfachen Salzen in Berührung mit der Lösung existieren. Die Löslichkeitskurve des Doppelsalzes muß daher, wie Fig. 105 zeigt, bei dieser Temperatur durch den Punkt *C* gehen.

Aus dieser Figur ist zu ersehen, daß in dem gewählten Beispiele eine Lösung, die nur in bezug auf das Doppelsalz gesättigt ist (Punkt *D*), in bezug auf die Komponente *A* übersättigt ist. Wenn daher bei der Temperatur des Umwandlungs-

[1]) Die Temperatur muß natürlich auf derjenigen Seite des Umwandlungspunktes liegen, auf welcher das Doppelsalz stabil ist.

nktes ein Überschuß des Doppelsalzes in Berührung mit Wasser[1]) gebracht wird, d wenn Übersättigung ausgeschlossen ist, so erleidet das Doppelsalz eine rsetzung und die Komponente *A* wird ausgeschieden. Die relative Kon- ntration der Komponente *B* in der Lösung nimmt daher zu und die Zusammen- tzung der Lösung ändert sich hierdurch in der Richtung *DC*. Wenn die Lösung Zusammensetzung von *C* hat, hört die Abscheidung des einfachen Salzes auf, il bei diesem Punkt die Lösung sowohl für das ppelsalz wie auch für das einfache Salz gesättigt ist d das System invariant wird.

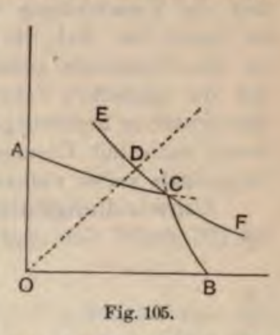


Fig. 105.

Das Diagramm erklärt sehr deutlich die Erschei- ng der Zersetzung eines Doppelsalzes beim Um- ndlungspunkt. Diese Zersetzung wird natürlich ein- ten, wenn die Lösung, welche bei der Temperatur s Umwandlungspunktes in bezug auf die beiden ein- hen Salze gesättigt ist (Punkt *C*), diese Salze nicht in mselben Verhältnis enthält, in welchem sie im festen ppelsalz vorhanden sind. Wenn der Punkt *C* aber f der punktierten Halbierungslinie des rechten Winkels e, so würde die reine gesättigte Lösung des Doppelsalzes in bezug auf keins der iden einfachen Salze übersättigt sein, und das Doppelsalz würde daher nicht rch Wasser zersetzt werden. Dies Verhalten findet sich, wie bereits erwähnt rde, bei optisch aktiven Isomeren, deren Löslichkeiten identisch sind.

Beim Umwandlungspunkt besteht daher die isothermische Kurve ebenfalls s zwei Zweigen, aber der Durchschnittspunkt der beiden Zweige repräsentiert zt eine Lösung, die nicht nur in bezug auf die einfachen Salze, sondern auch bezug auf das Doppelsalz in Gegenwart der einfachen Salze gesättigt ist.

Wie wir soeben gesehen haben, bewirkt eine Temperaturänderung, daß sich beiden Löslichkeitskurven, die für die beiden einfachen Salze und die für s Doppelsalz, einander nähern (vgl. Fig. 104 u. 105). einem früheren Kapitel fanden wir aber, daß beim ssieren des Umwandlungspunktes nach der Region r Stabilität für das Doppelsalz die Lösung, welche ein Gemisch der beiden einfachen Salze gesättigt für das Doppelsalz übersättigt ist. In diesem Falle ß daher der Punkt *C* über der Löslichkeitskurve des nen Doppelsalzes liegen (Fig. 106), und wenn eine sung von der Zusammensetzung *C* mit dem Doppel- z in Berührung gebracht wird, so wird dieses aus- chieden. Wenn auch die einfachen Salze anwesend ren, so würden diese, während sich das Doppelsalz scheidet, in Lösung gehen, weil die Zusammensetzung r Lösung unverändert bleiben muß, solange die beiden einfachen Salze an- send sind. Wenn eins der beiden einfachen Salze früher verschwindet als s andere, so bleibt festes Doppelsalz plus *A* oder Doppelsalz plus *B* übrig und Zusammensetzung der Lösung wird entweder die dem Punkt *D* (gesättigt für tes Doppelsalz plus *A*) oder die dem Punkt *F* (gesättigt für festes Doppelsalz s *B*) entsprechende sein.

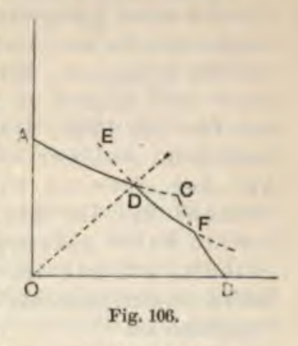


Fig. 106.

In bezug auf die in Fig. 106 dargestellte Isotherme ist noch zu bemerken, daß dieser Temperatur eine für das reine Doppelsalz gesättigte Lösung nicht mehr eins der beiden einfachen Salze (Punkt *D*) übersättigt ist. Daher wird bei Temperatur dieser Isotherme das Doppelsalz nicht durch Wasser zersetzt.

[1]) Ein Überschuß des Doppelsalzes muß genommen werden, da sonst eine ungesättigte ung entstehen könnte, die natürlich kein Salz ausscheiden würde.

Bei dieser Temperatur besteht ferner die Grenzkurve aus drei Zweigen, *AD*, *DF* und *FB*, die die Zusammensetzung der Lösungen angeben, die beziehungsweise mit reinem *A*, mit Doppelsalz und mit reinem *B* im Gleichgewicht sind, während die Punkte *D* und *F* Lösungen repräsentieren, die für Doppelsalz plus *A* und für Doppelsalz plus *B* gesättigt sind.

Wenn man fortfährt, die Temperatur in derselben Richtung zu ändern, so tritt die Verschiebung der Löslichkeitskurven deutlicher hervor, wie in Fig. 107 zu sehen ist. Bei der Temperatur dieser Isotherme liegt die Lösung, welche für das Doppelsalz gesättigt ist, in einer Region, in welcher die Lösung in bezug auf die einfachen Salze nicht gesättigt ist, und das Doppelsalz kann jetzt als feste Phase in Berührung mit Lösungen existieren, die relativ mehr von *A* (Kurve *ED*) sowie auch mit Lösungen, sich relativ mehr von *B* (Kurve *DF*) enthalten, als Doppelsalz selbst enthalten ist.

Umwandlungsintervall. — Aus dem Gesagten, sowie aus den Figuren 104 bis 107 ergibt sich, daß ein System durch Änderung der Temperatur aus einem Zustand, in welchem das feste Doppelsalz ganz unfähig ist, in Berührung mit Lösung zu existieren (wenn Übersättigung ausgeschlossen ist), in einen Zustand übergehen kann, in welchem die Existenz des Doppelsalzes in Gegenwart von Lösung möglich wird, aber nur bei gleichzeitiger Gegenwart eines der beiden einfachen festen Salze (Umwandlungspunkt, Fig. 105). Eine weitere Änderung der Temperatur führt zu einem Zustand, in welchem die stabile Existenz des reinen Doppelsalzes in Berührung mit Lösung eben möglich wird (Fig. 106), und wenn dieser Punkt überschritten wird, so können reine gesättigte Lösungen des Doppelsalzes erhalten werden (Fig. 107). Daher erleidet das Doppelsalz bei jeder Temperatur zwischen der durch Fig. 105 und der durch Fig. 106 repräsentierten eine partielle Zersetzung unter Abscheidung eines der beiden einfachen Salze. Dieses Temperaturintervall zwischen dem Umwandlungspunkt und der Temperatur, bei welcher eine stabile gesättigte Lösung des reinen Doppelsalzes eben möglich zu werden anfängt, ist, wie wir wissen, das Umwandlungsintervall (S. 170). Das Umwandlungsintervall wird, wie aus den Figuren hervorgeht, auf der einen Seite von der Umwandlungstemperatur und auf der anderen Seite von derjenigen Temperatur begrenzt, bei welcher die für das Doppelsalz und das weniger lösliche der einfachen Salze gesättigte Lösung die letzteren in demselben Verhältnis enthält, wie sie im Doppelsalz enthalten sind. Je größer der Unterschied in der Löslichkeit der einfachen Salze ist, desto größer ist das Umwandlungsintervall.

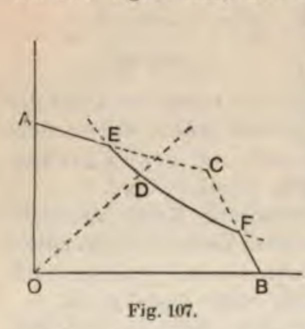


Fig. 107.

Isothermische Eindampfung. — Die isothermischen Löslichkeitskurven sind von großer Bedeutung, wenn man einen Einblick in das Verhalten einer Lösung erhalten will, die der isothermischen Eindampfung unterworfen wird. Zur Vereinfachung der Diskussion der Beziehungen, die man hier beobachtet, wollen wir noch annehmen, daß das feste Doppelsalz die einfachen Salze in äquimolekularen Mengen enthält. Wir wollen ferner annehmen, daß die ungesättigte Lösung, von der wir ausgehen, ebenfalls die einfachen Salze in demselben Verhältnis enthält. Die Zusammensetzung der Lösung muß daher durch einen Punkt dargestellt werden, der auf der Linie *OD*, der Halbierungslinie des rechten Winkels, liegt.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß, wenn die Bildung eines Doppelsalzes stattfinden kann, drei Temperaturintervalle unterschieden werden können, nämlich das Einzelsalzintervall, das Umwandlungsintervall und das Doppelsalz-

ntervall[1]). Wenn die Temperatur in dem ersten Intervall liegt, so führt die Verdampfung zuerst zur Kristallisation eines der Einzelsalze und dann zur Abscheidung beider Einzelsalze nebeneinander. Im zweiten Temperaturintervall führt lie Konzentration der Lösung ebenfalls zuerst zur Abscheidung eines der Einzelsalze, dann aber zur gleichzeitigen Kristallisation des Doppelsalzes. Im dritten Temperaturintervall kristallisiert nur das Doppelsalz aus. Dies ist deutlicher aus dem Folgenden zu ersehen.

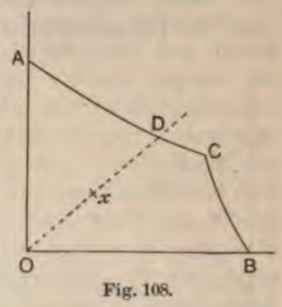


Fig. 108.

Wenn eine ungesättigte Lösung der beiden einachen Salze in äquimolekularen Gewichtsmengen (z. B. Punkt x, Fig. 108) bei einer Temperatur verdampft vird, bei der die Bildung des Doppelsalzes unmöglich st (im Einzelsalzintervall), so wird die Komponente A, leren Löslichkeitskurve von der Linie OD geschnitten vird, zuerst ausgeschieden, und die Lösung wird daher eicher an B. Bei fortgesetzter Verdampfung wird nehr A ausgeschieden, und die Zusammensetzung der Lösung ändert sich, bis die durch den Punkt C repräsenierte Zusammensetzung erreicht ist. Dann werden A und B nebeneinander auseschieden und die Zusammensetzung der Lösung bleibt unverändert. Das Produkt der Verdampfung ist daher ein Gemisch der beiden Komponenten.

Wenn die Bildung des Doppelsalzes möglich ist, aber die Temperatur nnerhalb des Umwandlungsintervalls liegt, so werden die Beziehungen durch ein Diagramm wie Fig. 109 dargestellt. Isothermische Verlampfung der Lösung X führt zunächst zur Abscheidung ler Komponente A, und die Zusammensetzung der Lösung ndert sich in der Richtung DE. Bei dem letzteren Punkt scheidet sich auch das Doppelsalz aus, und die Zusammensetzung der Lösung bleibt solange unverändert, ls die beiden festen Phasen anwesend sind. Die Lösung n E enthält aber, wie aus der Figur zu ersehen ist, on der Komponente A weniger, als im Doppelsalz auf ie gleiche Menge B enthalten ist. Daher würde die Abscheidung von Doppelsalz bei E eine relative Abahme in der Konzentration von A in der Lösung zur Folge haben, und um dies uszugleichen, muß sich also dabei das anfangs ausgeschiedene Salz A ieder auflösen.

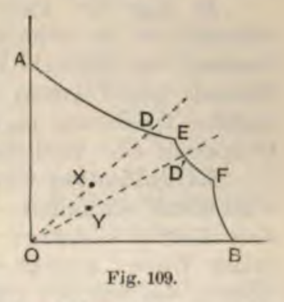


Fig. 109.

Da die Salze ursprünglich in äquimolekularen Mengen anwesend waren, so ist as Endprodukt der Verdampfung reines Doppelsalz. Wenn das Salz A, welches ich ausgeschieden hat, bis die Lösung den Punkt E erreicht hat, entfernt wird, so leibt nur Doppelsalz als feste Phase übrig. Bei einer gegebenen Temperatur jedoch ann in diesen Systemen eine einzige feste Phase im Gleichgewicht mit Lösungen on verschiedener Zusammensetzung existieren. Wenn daher die isothermische erdampfung nach Entfernung des Salzes A fortgesetzt wird, so wird Doppelsalz usgeschieden, und die Zusammensetzung der Lösung ändert sich in der Richtung EF. Beim Punkt F scheidet sich das Salz B aus, und beim Verdampfen cheidet sich sowohl das Doppelsalz, als auch das Salz B aus. Im ersteren alle (wenn beim Eindampfen das feste Salz A verschwindet) haben wir s mit einer inkongruent gesättigten Lösung zu tun. Im letzteren Falle, in elchem beide feste Phasen ohne Unterbrechung ausgeschieden werden, wird ie Lösung als eine kongruent gesättigte bezeichnet[2]).

---

[1]) Meyerhoffer, Ber. 1904, 37, 2605.
[2]) Meyerhoffe, (Wiener Akad. Ber. 104, IIb, Dez. 1895), Ber. d. d. chem. Ges. 1897, 0, 1809.

Eine „kongruent gesättigte Lösung“ ist eine solche, aus der während der isothermischen Eindampfung zur Trockne die festen Phasen kontinuierlich ausgeschieden werden, während bei den „inkongruent gesättigten Lösungen“ während des Eindampfungsprozesses mindestens eine der festen Phasen verschwindet.

Wenn endlich die Temperatur außerhalb des Umwandlungsintervalls, und zwar im Doppelsalzintervalle, liegt, so führt die isothermische Verdampfung einer ungesättigten Lösung von der Zusammensetzung X (Fig. 110) zur Ausscheidung von reinem Doppelsalz während des ganzen Verdampfungsprozesses. Wenn eine Lösung von der Zusammensetzung Y verdampft wird, so wird die Komponente A zuerst ausgeschieden und die Zusammensetzung der Lösung ändert sich in der Richtung nach E hin, bei welchem Punkt auch Doppelsalz ausgeschieden wird. Da die Lösung bei diesem Punkt relativ mehr von A enthält, als im Doppelsalz enthalten ist, so scheidet sich bei fortgesetzter Verdampfung sowohl das Doppelsalz, als auch das einfache Salz A aus, damit die Zusammensetzung der Lösung unverändert bleibt. Aus einer Lösung von der Zusammensetzung Z wird zuerst die Komponente B und dann das Doppelsalz ausgeschieden. Das Produkt wird daher ein Gemisch von Doppelsalz und Salz B sein (kongruent gesättigte Lösungen).

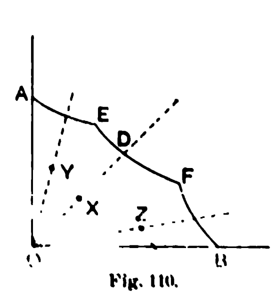


Fig. 110.

Es mag hier auch besonders hervorgehoben werden, daß dieselben Verhältnisse, wie sie oben für Doppelsalze auseinandergesetzt wurden, auch bei der Spaltung racemischer Verbindungen mittels optisch aktiver Substanzen (dritte Methode von PASTEUR) gefunden werden. In diesem Falle sind die Einzelsalze biaktive Substanzen (z. B. Strychnin-d-Tartrat und Strychnin-l-Tartrat) und das Doppelsalz eine partiell-racemische Verbindung[1] (vgl. S. 178).

Kristallisation von Doppelsalz aus Lösungen, die eine Komponente im Überschuß enthalten. — Es mag noch ein zweiter Fall von isothermischer Kristallisation diskutiert werden. Bekanntlich kann ein Doppelsalz, welches durch reines Wasser zersetzt wird, nichtsdestoweniger durch Kristallisation aus einer Lösung, die eins der einfachen Salze im Überschuß enthält, rein erhalten werden (z. B. Karnallit). Da das Doppelsalz durch Wasser teilweise zersetzt wird, so muß die Versuchstemperatur innerhalb des Umwandlungsintervalls liegen und die Beziehungen werden daher durch ein Diagramm wie Fig. 109 repräsentiert. Wenn wir nun nicht von einer ungesättigten Lösung ausgehen, die die einfachen Salze in äquimolekularen Mengen enthält, sondern von einer Lösung, in welcher das eine Salz im Überschuß anwesend ist, wie es durch den Punkt Y angezeigt wird, so bewirkt die isothermische Eindampfung zunächst eine Änderung der Zusammensetzung in der Richtung [illegible], ohne daß die relativen Mengen der einfachen Salze eine Änderung erleiden. Wenn die Zusammensetzung der Lösung den Punkt D' erreicht, so wird reines Doppelsalz ausgeschieden. Die Ausscheidung von Doppelsalz [illegible] des Salzes A zu [illegible] der Lösung [illegible] dabei in [illegible] bevor die Lösung [illegible] Doppelsalz ausgeschieden [illegible] intervalls durch [illegible] vorausgesetzt, da [illegible] die durch eine [illegible]. Da sich [illegible] in der Richtung [illegible]

[1] [illegible]

EF ändert, so verwendet man am besten eine Lösung, deren Zusammensetzung nahe an der Linie *OE* liegt.

Bildung von Mischkristallen. — Wenn die beiden einfachen Salze *A* und *B* nicht als zwei feste Phasen aus der Lösung rein auskristallisieren, sondern eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen also nur eine feste Phase bilden, so kann natürlich ein invariantes System nicht entstehen. Die Löslichkeitskurve ist daher von *A* bis *B* kontinuierlich, indem die flüssigen Lösungen von wechselnder Zusammensetzung im Gleichgewicht mit den festen Lösungen von ebenfalls wechselnder Zusammensetzung sind. Wenn dagegen die Reihe von Mischkristallen nicht kontinuierlich ist, so zeigt die Löslichkeitskurve einen Knick, bei welchem zwei feste Lösungen von verschiedener Zusammensetzung nebeneinander im Gleichgewicht mit flüssiger Lösung sind. Dies bildet natürlich bei gegebener Temperatur ein invariantes System, und der Punkt entspricht dem Punkt *C* in Fig. 108. Eine eingehende Diskussion dieser Systeme würde uns jedoch zu weit führen, und die oben gegebene Andeutung ihres Verhaltens muß genügen[1]).

Anwendung auf die Charakterisierung von Racematen. — Die Form der isothermischen Löslichkeitskurven ist ein wertvolles Mittel, um zu entscheiden, ob eine optisch inaktive Substanz eine racemische Verbindung ist oder ein Konglomerat gleicher Mengen der optischen Antipoden[2]).

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Bildung racemischer Verbindungen aus den beiden enantiomorphen Isomeren der Bildung von Doppelsalzen analog ist. Auch die isothermischen Löslichkeitskurven haben eine ähnliche Form. Bei den letzteren werden allerdings die Beziehungen durch den Umstand vereinfacht, daß die beiden enantiomorphen Formen identische Löslichkeit haben, so daß die Löslichkeitskurven in bezug auf die Halbierungslinie des Koordinatenwinkels symmetrisch sind. Ferner existiert außer bei den später zu erwähnenden partiell racemischen Verbindungen kein Umwandlungsintervall.

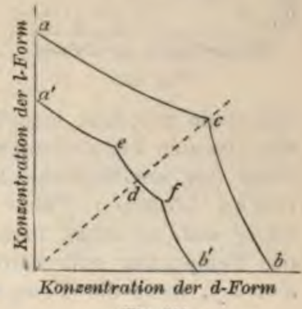


Fig. 111.

In Fig. 111 sind schematisch zwei isothermische Löslichkeitskurven für optisch aktive Substanzen gegeben. Die Figur ist nach dem Gesagten leicht zu verstehen. Die obere Isotherme *acb* repräsentiert die Löslichkeitsbeziehungen, wenn die Bildung einer racemischen Verbindung ausgeschlossen ist, z. B. bei *d*- und *l*-Rubidiumtartrat oberhalb des Umwandlungspunktes (S. 166). Die Lösung beim Punkt *c* ist natürlich inaktiv und wird durch Hinzufügung der *d*-Form oder der *l*-Form nicht beeinflußt. Die untere Isotherme würde man dagegen bei einer Temperatur erhalten, bei der eine racemische Verbindung entstehen kann. Die Kurve *a'e* ist die Löslichkeitskurve für die *l*-Form, *b'f* diejenige für die *d*-Form und *edf* diejenige für die racemische Verbindung in Gegenwart von Lösungen von wechselnder Zusammensetzung. Der Punkt *d* entspricht der Sättigung für die reine racemische Verbindung.

Aus diesen Kurven geht hervor, daß es in allen Fällen möglich ist, zu entscheiden, ob ein inaktiver Körper ein Gemisch oder eine racemische Verbindung ist. Zu diesem Zwecke werden zwei Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt, eine mit dem inaktiven Material allein (im Überschuß) und eine mit dem inaktiven Material plus einer der optisch aktiven Formen im Überschuß.

---

[1]) Bancroft, Phase Rule, S. 203; Roozeboom, Zeitschr. phys. Chem. **1891**, **8**, 504, 531; Stortenbeker, daselbst, 1895, **17**, 643; 1897, **22**, 60; 1900, **34**, 108.

[2]) Roozeboom, Zeitschr. phys. Chem. 1899, **28**, 494; Ber. 1899, **32**, 537. Siehe besonders die schöne Schrift: „Gleichgewichte der Stereomeren" von W. Meyerhoffer † (Leipzig bei Teubner 1606).

Wenn es sich um ein Gemisch handelt, so sind die beiden so erhaltenen Lösungen identisch; beide haben die dem Punkt *c* entsprechende Zusammensetzung und sind inaktiv. Wenn dagegen das inaktive Material eine racemische Verbindung ist, so erhält man zwei verschiedene Lösungen, nämlich eine inaktive Lösung, die dem Punkt *d* (Fig. 111) entspricht, und eine aktive Lösung, die entweder dem Punkt *e* oder dem Punkt *f* entspricht, je nachdem die eine oder die andere der beiden enantiomorphen Formen hinzugefügt wurde.

Partiell racemische Verbindungen[1]. — In diesem Falle haben wir es nicht mehr mit enantiomorphen Formen zu tun, und die Löslichkeit der beiden entgegengesetzt aktiven Isomeren ist nicht mehr dieselbe. Daher verschwindet die Symmetrie der Löslichkeitskurven und man erhält eine Figur, die in ihrer allgemeinen Form mit derjenigen identisch ist, die für gewöhnliche Doppelsalze gilt (Fig. 112). In diesem Falle existiert ein Umwandlungsintervall.

Fig. 112.

Die Kurven *acb* gehören zu einer Temperatur, bei der die partiell racemische Verbindung nicht entstehen kann, *a'dfb'* zu derjenigen Temperatur, bei der diese Verbindung eben anfängt, in Berührung mit Wasser stabil zu sein, und *a''ed'f'b''* zu einer Temperatur, bei der die feste partiell racemische Verbindung in Berührung mit Wasser vollkommen stabil ist. Wenn nun Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt werden, und zwar zuerst mit dem ursprünglichen Material allein und dann mit dem ursprünglichen Körper plus je einer der beiden Verbindungen, die von den enantiomorphen Substanzen einzeln gebildet werden, so erhält man, wenn der ursprüngliche Körper ein Gemisch war, in allen drei Fällen identische Lösungen (Punkt *c*). Wenn er dagegen eine racemische Verbindung war, so erhält man drei verschiedene Lösungen (*e*, *d'* und *f'*), wenn die Temperatur außerhalb des Umwandlungsintervalls lag, und zwei Lösungen, *d* und *f*, wenn die Temperatur dem Umwandlungsintervall angehörte.

Darstellung im Raum.

Räumliches Modell für Carnallit. — Die isothermischen Löslichkeitskurven sind zwar interessant und wichtig, allein sie sind nicht hinreichend, um einen klaren Einblick in das gesamte Verhalten der Systeme von zwei Salzen und Wasser zu bekommen. Daher soll hier eine kurze Beschreibung der räumlichen Darstellung der Löslichkeitsverhältnisse von Kaliumchlorid und Magnesiumchlorid und des Doppelsalzes, welches sie bilden, des Carnallits[2] gegeben werden.

Fig. 113 ist eine schematische Skizze des Modells für Carnallit, seitlich von oben gesehen. Auf der X-Achse ist die Konzentration des Magnesiumchlorids in der Lösung gemessen, auf der Y-Achse die Konzentration des Kaliumchlorids, während auf der T-Achse die Temperatur gemessen ist. Die drei Achsen stehen aufeinander senkrecht. Die XT-Ebene enthält daher die Löslichkeitskurve des Magnesiumchlorids allein, die YT-Ebene die Löslichkeitskurve des Kaliumchlorids allein, und in dem Raum zwischen den beiden Ebenen ist die Zusammensetzung der Lösungen dargestellt, welche zugleich Magnesium-

[1] Eine solche ist z. B. Strychninracemat, eine Verbindung von Traubensäure mit dem optisch-aktiven Strychnin. Dies würde in Strychnin-*d*-Tartrat und Strychnin-*l*-Tartrat zerfallen, die nicht enantiomorphe Formen sind.

[2] VAN'T HOFF u. MEYERHOFFER, Zeitschr. phys. Chem. 1898, **27**, 75; 1899, **30**, 86. Fig. 113 ist der letzteren Abhandlung entlehnt.

chlorid und Kaliumchlorid enthalten. Jede Fläche zwischen den beiden Ebenen repräsentiert die verschiedenen Lösungen, die nur mit einer festen Phase (und Dampf) im Gleichgewicht sind. Sie stellen daher das Feld für die Existenz bivarianter ternärer Systeme dar. Eine durch den Durchschnitt zweier Flächen gebildete Linie oder Kurve repräsentiert Lösungen im Gleichgewicht mit zwei festen Phasen (nämlich mit denjenigen, welche den sich schneidenden Flächen angehören, und mit der Dampfphase) und geben die Bedingungen für die Existenz univarianter Systeme an. Punkte endlich, die durch den Durchschnitt dreier Flächen gebildet werden, repräsentieren invariante Systeme, in denen die Lösung im Gleichgewicht mit ihrem Dampf und zugleich mit drei festen Phasen (den zu den drei Flächen gehörigen) existieren kann.

Wir wollen zunächst die Löslichkeitsverhältnisse der Einzelsalze betrachten. Die vollständige Gleichgewichtskurve für Magnesiumchlorid und Wasser wird in

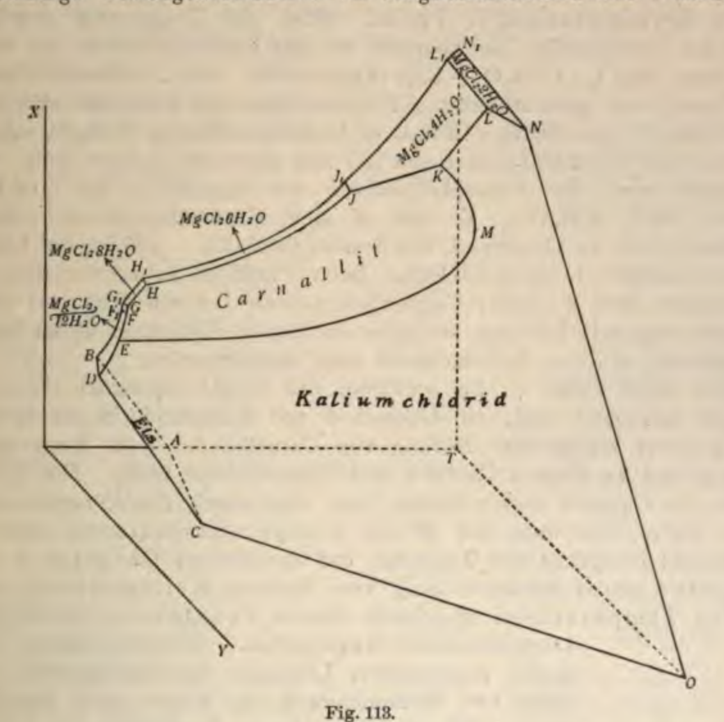


Fig. 113.

Fig. 113 von der Reihe von Kurven $ABF_1G_1H_1J_1L_1N_1$ gebildet. AB ist die Gefrierpunktskurve von Eis in Berührung mit Lösungen, die Magnesiumchlorid enthalten, und B ist der kryohydratische Punkt, bei welchem die festen Phasen Eis und $MgCl_2 \cdot 12\,H_2O$ mit der Lösung koexistieren können. BF_1G_1 ist die Löslichkeitskurve von Magnesiumchloriddodekahydrat. Diese Kurve zeigt ein Temperaturmaximum im Punkt F_1 und einen rückläufigen Teil F_1G_1. Die Kurve ist daher von derselben Form wie die des Calciumchloridhexahydrats oder die der Hydrate von Ferrichlorid (8. Kap.). G_1 ist ein Umwandlungspunkt, bei welchem die feste Phase von Dodekahydrat in Oktahydrat übergeht, dessen Löslichkeit durch die Kurve G_1H_1 angegeben wird. Bei H_1 tritt an die Stelle des Oktahydrats das Hexahydrat, welches die feste Phase ist, die mit den durch die Kurve H_1J_1 dargestellten Lösungen im Gleichgewicht ist. J_1 und L_1 sind ebenfalls Umwandlungspunkte, bei denen die feste Phase eine Umwandlung erleidet, im ersteren Falle vom Hexahydrat zum Tetrahydrat, im letzteren vom Tetrahydrat zum Dihydrat. Die vollständige Gleichgewichts-

kurve für Magnesiumchlorid und Wasser ist also etwas kompliziert und bildet ein gutes Beispiel von Löslichkeitskurven, die man bei Salzen erhält, welche mehrere Hydrate bilden können.

Die Löslichkeitskurve des Kaliumchlorids ist von der einfachsten Form. Sie besteht nur aus zwei Zweigen, *AC*, der Gefrierpunktskurve von Eis, und *CO*, der Löslichkeitskurve des Salzes. *C* ist der kryohydratische Punkt. Dieser Punkt und die beiden Kurven liegen in der *YT*-Ebene.

Bei den ternären Systemen, zu deren Betrachtung wir jetzt übergehen wollen, muß die Zusammensetzung der Lösungen durch Punkte oder Kurven repräsentiert werden, die zwischen den beiden Ebenen liegen. *BD* und *CD* sind ternäre eutektische Kurven (S. 179). Sie geben die Zusammensetzung von Lösungen an, die im Gleichgewicht mit Eis und festem Magnesiumchloriddodekahydrat (*BD*) und mit Eis und festem Kaliumchlorid (*CD*) sind. *D* ist ein ternärer kryohydratischer Punkt. Wird die Temperatur gesteigert, so daß das Eis verschwindet, so kommen wir zur Löslichkeitskurve für die beiden festen Phasen $MgCl_2 \cdot 12\,H_2O + KCl$ (Kurve *DE*). Bei *E* entsteht Carnallit und das Kaliumchlorid verschwindet; *EFG* ist dann die Löslichkeitskurve für die beiden festen Phasen $MgCl_2 \cdot 12\,H_2O$ + Carnallit ($KMgCl_3 \cdot 6\,H_2O$). Auch diese Kurve zeigt ein Temperaturmaximum (*F*) und einen rückläufigen Teil. *GH* und *HJ* repräsentieren die Löslichkeitskurven von Carnallit + $MgCl_2 \cdot 8\,H_2O$ und Carnallit + $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$. *G* und *H* sind Umwandlungspunkte der Chlormagnesiumhydrate in Gegenwart von festem Carnallit. *JK* ist die Löslichkeitskurve für Carnallit + $MgCl_2 \cdot 4H_2O$. Beim Punkt *K* haben wir die höchste Temperatur, bei welcher Carnallit neben festem Magnesiumchlorid in Berührung mit Lösung existieren kann. Oberhalb dieser Temperatur tritt Zersetzung ein und Kaliumchlorid wird ausgeschieden.

Wenn beim Punkt *E*, bei welchem die beiden einfachen Salze und das Doppelsalz anwesend sind, ein Überschuß von Kaliumchlorid hinzugefügt wird, so verschwindet infolge der Bildung von Carnallit das feste Magnesiumchlorid vollständig und es bleiben Carnallit und Kaliumchlorid übrig. Die Löslichkeitskurve für ein Gemisch dieser beiden Salze wird durch *EMK* repräsentiert, eine einfache Kurve, die aber bei *M* ein Temperaturmaximum zeigt. Dieser Maximalpunkt entspricht der Tatsache, daß trockener Carnallit bei dieser Temperatur unter Abscheidung von festem Kaliumchlorid schmilzt. Bei allen Temperaturen oberhalb dieses Punktes ist die Bildung des Doppelsalzes unmöglich. Der rückläufige Teil der Kurve repräsentiert Lösungen im Gleichgewicht mit Carnallit und Kaliumchlorid, in denen aber das Verhältnis $MgCl_2 : KCl$ größer ist als im Doppelsalz.

Fig. 114.

Die Kurve *EMK* repräsentiert in ihrem ganzen Verlauf Lösungen, in denen das Verhältnis $MgCl_2 : KCl$ größer ist als im Doppelsalz. Um diesen nicht unwichtigen Punkt etwas näher zu erklären, ist in Fig. 114 eine der isothermischen Kurven, diejenige für 10°, in schematischer Darstellung gegeben. *E* und *F* repräsentieren gesättigte Lösungen für Carnallit + Magnesiumchloridhydrat und für Carnallit plus Kaliumchlorid. Der Punkt *F* liegt über der Linie, welche äquimolekulare Mengen der beiden einfachen Salze repräsentiert (*OD*).

Übersicht und numerische Daten. — Wir wollen jetzt die verschiedenen Systeme aufzählen, welche entstehen können, und die numerischen Daten geben, nach denen das Modell konstruiert ist[1]).

[1]) Gipsmodelle sind von Max Kaehler und Martini in Berlin zu beziehen.

I. Bivariante Systeme.

Feste Phase	Existenzfeld
Eis	ABDC
KCl	CDEMKLNO
Carnallit	EFGHJKM
$MgCl_2 \cdot 12 H_2O$	BF_1G_1GFED
$MgCl_2 \cdot 8 H_2O$	G_1H_1HG
$MgCl_2 \cdot 6 H_2O$	H_1J_1JH
$MgCl_2 \cdot 4 H_2O$	J_1L_1LKJ
$MgCl_2 \cdot 2 H_2O$	L_1N_1NL

II. Univariante Systeme. — Die verschiedenen univarianten Systeme sind bereits hrieben worden. Der Verlauf der Kurven ist hinreichend bestimmt, wenn die Temtur und die Zusammensetzung der Lösungen für die verschiedenen invarianten eme gegeben sind.

III. Invariante Systeme, binäre und ternäre.

kt	Feste Phasen	Temperatur	Zusammensetzung der Lösung Gramm-Mol. Salz in 1000 Gramm-Mol. Wasser
	Eis	0°	—
	Eis; $MgCl_2 \cdot 12 H_2O$	−33,6°	49,2 $MgCl_2$
	Eis; KCl	−11,1°	59,4 KCl
	Eis; $MgCl_2 \cdot 12 H_2O$; KCl	−34,3°	43 $MgCl_2$; 3 KCl
	$MgCl_2 \cdot 12 H_2O$; KCl; Carnallit	−21°	66,1 $MgCl_2$; 4,9 KCl
	$MgCl_2 \cdot 12 H_2O$	−16,4°	83,33 $MgCl_2$
	$MgCl_2 \cdot 12 H_2O$; Carnallit	−16,6°	Beinahe wie F_1; enthält eine geringe Menge KCl
1	$MgCl_2 \cdot 12 H_2O$; $MgCl_2 \cdot 8 H_2O$	−16,8°	87,5 $MgCl_2$
	$MgCl_2 \cdot 12 H_2O$; $MgCl_2 \cdot 8 H_2O$; Carnallit	−16,9°	Beinahe wie G_1; enthält eine geringe Menge KCl
1	$MgCl_2 \cdot 8 H_2O$; $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$	−3,4°	99 $MgCl_2$
	$MgCl_2 \cdot 8 H_2O$; $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$; Carnallit	ca. −3,4°	Beinahe wie H_1; enthält eine geringe Menge KCl
	$MgCl_2 \cdot 6 H_2O$; $MgCl_2 \cdot 4 H_2O$	116,67°	161,8 $MgCl_2$
	$MgCl_2 \cdot 6 H_2O$; $MgCl_2 \cdot 4 H_2O$; Carnallit	115,7°	162 $MgCl_2$; 4 KCl
	$MgCl_2 \cdot 4 H_2O$; KCl; Carnallit	152,5°	200 $MgCl_2$; 24 KCl
	$MgCl_2 \cdot 4 H_2O$; $MgCl_2 \cdot 2 H_2O$	181°	238,1 $MgCl_2$
	$MgCl_2 \cdot 4 H_2O$ $MgCl_2 \cdot 2 H_2O$; KCl	176°	240 $MgCl_2$; 41 KCl
	Carnallit; KCl	167,5°	166,7 $MgCl_2$; 41,7 KCl
$_1$[1])	$MgCl_2 \cdot 2 H_2O$	186°	ca. 241 $MgCl_2$]
	$MgCl_2 \cdot 2 H_2O$; KCl	186°	240 $MgCl_2$; 63 KCl]
	KCl	186°	195,6 KCl]

[1]) Die Punkte N_1NO sind keine invarianten Systeme, sondern nur die Grenzen der llzeichnung bei 186°, wo die Beobachtungen aufhörten.

Mit Hilfe der Daten dieser Tabelle und des räumlichen Modells ist es nun möglich, für jeden beliebigen Fall anzugeben, welches das Verhalten eines aus Magnesiumchlorid, Kaliumchlorid und Wasser bestehenden Systems sein wird. Einige Fälle sollen kurz beschrieben werden, und es wird dem Leser keine Schwierigkeit bereiten, auch das Verhalten für andere Bedingungen mit Hilfe des Modells und der Tabelle zu ermitteln.

Es mag zunächst nochmals hervorgehoben werden, daß bei Temperaturen über 167,5^0 (Punkt *M*) Carnallit nicht existieren kann. Wenn daher eine Lösung von Magnesiumchlorid und Kaliumchlorid bei einer Temperatur über diesem Punkt eingedampft wird, so wird das Produkt ein Gemisch von festem Kaliumchlorid und entweder Magnesiumchloridtetrahydrat oder Magnesiumchloriddihydrat sein, je nachdem die Temperatur unter oder über 176^0 liegt. Die isothermische Kurve besteht also hier nur aus zwei Zweigen.

Ferner ist bereits erwähnt worden, daß alle Punkte des Carnallitfeldes Lösungen entsprechen, die im Gleichgewicht mit Carnallit sind, in denen aber das Verhältnis von $MgCl_2$ zu KCl größer ist als in diesem Doppelsalz. Eine Lösung, die in bezug auf das Doppelsalz allein gesättigt ist, ist also in bezug auf Kaliumchlorid übersättigt. Daher wird der Carnallit bei allen Temperaturen von Wasser unter Abscheidung von festem Kaliumchlorid zersetzt, und alle Lösungen, die man durch Hinzufügen von festem Carnallit im Überschuß zu Wasser erhält, liegen über der Kurve *EM*. Eine reine gesättigte Lösung von Carnallit kann nicht erhalten werden.

Wenn eine gesättigte Lösung der beiden Salze in äquimolekularen Mengen eingedampft wird, so wird zuerst Kaliumchlorid ausgeschieden, weil die Ebene, welche den von der *X*-Achse und der *Y*-Achse gebildeten rechten Winkel halbiert, das Feld dieses Salzes schneidet. Ausscheidung von festem Kaliumchlorid führt nun also weiter zu einer relativen Zunahme der Konzentration des Magnesiumchlorids in der Lösung, und bei fortgesetzter Verdampfung wird ein Punkt (auf der Kurve *EM*) erreicht, bei welchem auch Carnallit ausgeschieden wird. Solange die beiden festen Phasen anwesend sind, muß die Zusammensetzung der Lösung unverändert bleiben. Da die Ausscheidung von Carnallit eine Abnahme der relativen Konzentration des Kaliumchlorids in der Lösung bewirkt, so muß sich der anfangs ausgeschiedene Teil dieses Salzes wieder auflösen, und wenn zur Trockne eingedampft wird, bleibt schließlich Carnallit zurück (inkongruent gesättigte Lösung).

Obgleich der Carnallit durch Wasser zersetzt wird, ist es doch möglich, ihn aus einer Lösung auszukristallisieren, deren Zusammensetzung durch einen Punkt des Carnallitfeldes repräsentiert wird. Da während der Ausscheidung des Doppelsalzes die relative Menge des Magnesiumchlorids größer wird, ist es vorteilhaft, mit einer Lösung anzufangen, deren Zusammensetzung durch einen Punkt angegeben wird, der unmittelbar über der Kurve *EM* liegt (vgl. S. 176 und 177).

Aus der oben gegebenen Beschreibung des Verhaltens des Carnallits in Lösung wird das zur Gewinnung von Kaliumchlorid gewöhnlich angewandte Verfahren leicht zu verstehen sein[1]).

Ferrichlorid-Chlorwasserstoff-Wasser. — In einem anderen System von drei Komponenten, welches noch kurz beschrieben werden soll, sind die Gleichgewichtsverhältnisse zwar bedeutend komplizierter als in den bereits erwähnten Systemen, aber sie verdienen angeführt zu werden, da sie eine Anzahl neuer Erscheinungen bieten.

---

[1]) Anstatt, wie es jetzt gebräuchlich ist, zum Zwecke der Gewinnung von Kaliumchlorid den Carnallit durch Wasser zu zersetzen, läßt sich vielleicht ein anderes Verfahren auf den Umstand begründen, daß der Carnallit beim Erhitzen auf 168^0 eine Zersetzung erleidet, bei der drei Viertel des Kaliumchlorids abgeschieden werden. (VAN'T HOFF, Acht Vorträge über physikalische Chemie, 1902, S. 32.)

In dem von den drei Komponenten Ferrichlorid, Chlorwasserstoff d Wasser gebildeten System können nicht nur verschiedene Verbindungen n Ferrichlorid und Wasser (S. 97) und von Chlorwasserstoff und Wasser ent- hen, deren jede einen bestimmten Schmelzpunkt besitzt, sondern es sind ch verschiedene ternäre Verbindungen bekannt. So haben wir im ganzen e folgenden festen Phasen:

$2\,FeCl_3 \cdot 12\,H_2O$	$HCl \cdot 3\,H_2O$	$2\,FeCl_3 \cdot 2\,HCl \cdot 12\,H_2O$
$2\,FeCl_3 \cdot 7\,H_2O$	$HCl \cdot 2\,H_2O$	$2\,FeCl_3 \cdot 2\,HCl \cdot 8\,H_2O$
$2\,FeCl_3 \cdot 5\,H_2O$	$HCl \cdot H_2O$	$2\,FeCl_3 \cdot 2\,HCl \cdot 4\,H_2O$.
$2\,FeCl_3 \cdot 4\,H_2O$		
$FeCl_3$.		

Das Studium der Temperatur- und Konzentrationsbedingungen, er denen Lösungen entweder mit einer festen Phase oder mit zwei oder ei festen Phasen koexistieren können, ist daher, wie man sich leicht denken n, äußerst kompliziert, und es sind auch ächlich nur wenige der möglichen Gleich- vichte untersucht worden. Es soll hier der rsuch gemacht werden, nur das wichtigste selben kurz zu beschreiben[1]).

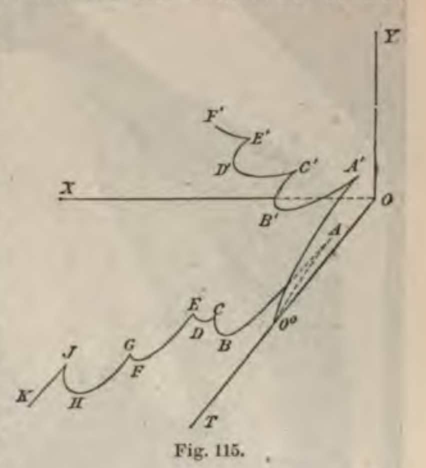


Fig. 115.

Indem wir wie bei den soeben studierten ppelsalzen das rechtwinklige Diagramm für graphische Darstellung der Resultate be- zen, haben wir die beiden aufeinander krecht stehenden Ebenen *XOT* und *YOT* z. 115). Auf der *X*-Achse ist die Kon- tration des Ferrichlorids, auf der *Y*-Achse Konzentration des Chlorwasserstoffs und der *T*-Achse die Temperatur gemessen. Kurve *ABCDEFGHJK* ist daher die slichkeitskurve des Ferrichlorids in Wasser 94), und die Kurve *A'B'C'D'E'F'* die slichkeitskurve von Chlorwasserstoff und seinen Hydraten. *B'* und *D'* sind die melzpunkte der Hydrate $HCl \cdot 3\,H_2O$ und $HCl \cdot 2\,H_2O$. In dem Raume zwischen sen beiden Ebenen sind diejenigen Systeme dargestellt, in denen alle drei Kom- enten anwesend sind. Von den möglichen ternären Systemen sind, wie gesagt, wenige untersucht worden, und diese werden durch Fig. 116 dargestellt. Die ur zeigt das Modell[2]) auf der Ebene *XOT* ruhend, so daß die untere Kante die slichkeitskurve von Ferrichlorid in der Weise darstellt, daß die Konzentration von hts nach links zunimmt. Die Konzentration von HCl wird nach oben und die mperatur nach vorn gemessen. Das entferntere Ende des Modells repräsentiert e isothermische Ebene bei der Temperatur -30^0. Die Fläche des Modells der linken Seite entspricht nicht der Ebene *YOT* in Fig. 115, sondern er zu dieser parallelen Ebene, die die Konzentrationsachse des Ferrichlorids einem Punkt schneidet, welcher 65 Gramm-Moleküle $FeCl_3$ in 100 Gramm- lekülen Wasser repräsentiert, und die obere Fläche entspricht einer Ebene allel zur Achse *XOT* in einer Entfernung, welche der Konzentration von Gramm-Molekülen HCl in 100 Gramm-Molekülen Wasser entspricht.

Ternäre Systeme. — Wir übergehen die bereits diskutierten binären teme $FeCl_3 - H_2O$ (S. 94) und die Systeme $HCl - H_2O$, die einen ähnlichen rakter besitzen (s. Fig. 108), und wenden uns zur Diskussion von einigen der

[1]) Roozeboom u. Schreinemakers, Zeitschr. phys. Chem. 1894, **15**, 588.
[2]) Das Gipsmodell wird von Herrn Amanuensis Metselaar im anorg.-chem. Laboratorium Universität Leiden (Niederlande) angefertigt.

ternären Systeme, deren Zusammensetzung durch Punkte auf der Oberfläche des Modells zwischen den Ebenen XOT und YOT angegeben wird. Wie beim Carnallit repräsentiert eine Fläche die Bedingungen für die Zusammensetzung der Lösung und die Temperatur, unter denen eine ternäre Lösung im Gleichgewicht mit ihrem Dampf und einer festen Phase sein kann (bivariante Systeme), eine Linie die Bedingungen für die Koexistenz einer Lösung mit ihrem Dampf und zwei festen Phasen (univariante Systeme) und ein Punkt die Bedingungen für das Gleichgewicht mit ihrem Dampf und drei festen Phasen (invariante Systeme).

Gehen wir von einem binären System, in welchem $2\,FeCl_3 \cdot 12\,H_2O$ mit einer Lösung von derselben Zusammensetzung im Gleichgewicht ist, aus, so muß offenbar Hinzufügung von Chlorwasserstoff die Temperatur, bei welcher dieses Gleichgewicht existieren kann, erniedrigen, und dasselbe gilt natürlich für alle anderen binären Lösungen im Gleichgewicht mit dieser festen Phase. In dieser Weise erhalten wir die Fläche I, welche die Temperaturen und die Konzentrationen der Lösungen repräsentiert, in denen $2\,FeCl_3 \cdot 12\,H_2O$ im Gleichgewicht mit einer ternären Lösung sein kann, die Ferrichlorid, Chlorwasserstoff und Wasser enthält. Diese Fläche ist analog der gekrümmten Fläche $K_1 K_2 k_4 k_3$ in Fig. 97 (S. 161). In ähnlicher Weise repräsentieren die Flächen II, III, IV und V beziehungsweise die Bedingungen des Gleichgewichts zwischen den festen Phasen $2\,FeCl_3 \cdot 7\,H_2O$; $2\,FeCl_3 \cdot 5\,H_2O$; $2\,FeCl_3 \cdot 4\,H_2O$; $FeCl_3$ und ternären Lösungen. Die Linien CL, EM, GN und IO des Modells repräsentieren univariante Systeme, in denen eine ternäre Lösung im Gleichgewicht mit zwei festen Phasen ist, nämlich mit denjenigen, die durch die betreffenden angrenzenden Felder repräsentiert werden. Diese Linien entsprechen den ternären eutektischen Kurven $k_3 K_1$ und $k_4 K_2$ in Fig. 97. Außer den erwähnten Flächen gibt es aber noch drei andere, VI, VII und VIII, welche ebenfalls die Bedingungen für Gleichgewichte zwischen einer ternären Lösung und einer festen Phase repräsentieren; aber in diesen Fällen ist die feste Phase nicht eine binäre Verbindung oder ein wasserfreies Salz, sondern eine ternäre Verbindung, welche alle drei Komponenten enthält. Die festen Phasen, welche mit den durch die Flächen VI, VII und VIII repräsentierten ternären Lösungen im Gleichgewicht sind, sind nämlich beziehungsweise

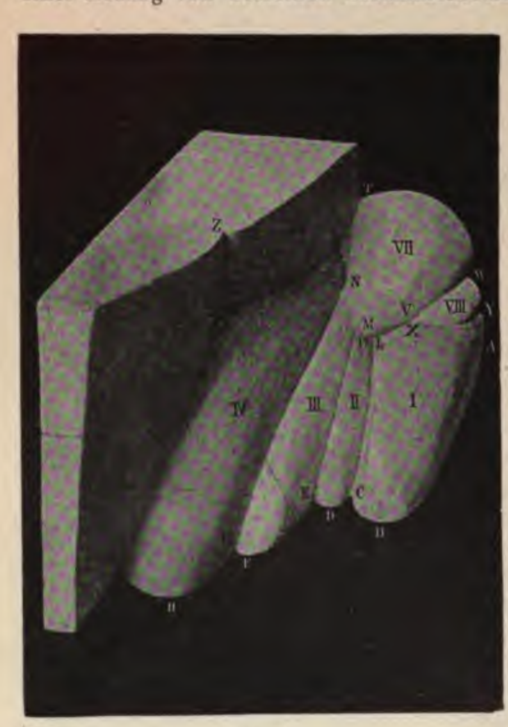


Fig. 116.

$2\,FeCl_3 \cdot 2\,HCl \cdot 4\,H_2O$; $2\,FeCl_3 \cdot 2\,HCl \cdot 8\,H_2O$ und $2\,FeCl_3 \cdot 2\,HCl \cdot 12\,H_2O$.

Das Modell für $FeCl_3—HCl—H_2O$ zeigt gewisse andere Eigentümlichkeiten, die bei $MgCl_2—KCl—H_2O$ nicht beobachtet werden. Wenn man das Modell genauer betrachtet, so findet man, daß das Feld der ternären Verbindungen $2\,FeCl_3 \cdot 2\,HCl \cdot 8\,H_2O$ (Feld VII) der Oberfläche eines Zuckerhutes mit einer hervortretenden Spitze gleicht, deren Ende einer höheren Temperatur als irgend ein anderer Punkt der Oberfläche entspricht. Beim Punkt der Maximaltempe-

ur ist die Zusammensetzung der flüssigen Phase dieselbe wie die der festen. eser Punkt repräsentiert daher den echten Schmelzpunkt der ternären rbindung von obiger Zusammensetzung.

Die Linien, welche univariante Systeme repräsentieren, sind von zweierlei t. In dem einen Fall sind die beiden anwesenden festen Phasen beide binäre Verldungen, oder die eine ist eine binäre Verbindung und die andere ist eine r Komponenten. Im anderen Falle ist entweder eine oder jede der beiden ten Phasen eine ternäre Verbindung. Linien, die zur ersten Klasse gehören genannte Randlinien) gehen von binären eutektischen Punkten aus, und ihr uf ist immer nach niedrigeren Temperaturen hin gerichtet, z. B. *CL*, *EM*, *N*, *IO*. Linien, die zu der zweiten Klasse gehören (sogenannte Mittelkurven) rden in einem dreieckigen Diagramm ganz innerhalb des Dreiecks liegen. Derige Linien sind *YV*, *WV*, *VL*, *LM*, *MV*, *NS*, *ST*, *SO*, *OZ*. Diese Linien laufen ht immer von höheren nach niedrigeren Temperaturen, sondern sie können sogar e Maximaltemperatur aufweisen. Solche Maximalpunkte finden sich z. B. bei *U* g. 116 siehe auch die angeheftete Tafel 1), ebenso auf den Kurven *ST* und *LV*.

Während endlich alle übrigen ternären univarianten Kurven in Tälern schen den benachbarten Flächen laufen, haben wir bei *X* ein ähnliches Verten wie beim Carnallit, da sich hier die univariante Kurve über die umgebende che erhebt. Der Punkt *X* entspricht daher nicht einem eutektischen Punkt, dern einem Umwandlungspunkt. Bei diesem Punkt schmilzt die ternäre Verbinng $2\,FeCl_3 \cdot 2\,HCl \cdot 12\,H_2O$ unter Abscheidung von festem $2\,FeCl_3 \cdot 12\,H_2O$, ebenso der Carnallit bei 168° unter Abscheidung von festem Kaliumchlorid schmilzt.

Die isothermischen Kurven. — Einen genaueren Einblick in das Verten des Systems $FeCl_3$—HCl—H_2O erhält man durch das Studium der isotherschen Kurven, deren vollständige Reihe, soweit sie studiert worden sind, in der gehefteten Tafel 1 gegeben sind[1]). In dieser Figur stellen die schwachen Linien isothermischen Löslichkeitskurven dar. Die betreffende Temperatur ist neben Kurve geschrieben[2]). Die starken Linien geben die Zusammensetzung der ivarianten Lösungen bei verschiedenen Temperaturen an. Der Durchschnittsnkt einer schwachen Kurve mit einer starken gibt die Zusammensetzung der varianten Lösung bei der Temperatur der schwachen Lösung an; der Durchnittspunkt zweier starker Kurven gibt die Zusammensetzung der invarianten sung im Gleichgewicht mit drei festen Phasen an. Die punktierten Kurven präsentieren metastabile Systeme, und die Punkte *P*, *Q* und *R* repräsentieren sungen von der Zusammensetzung der ternären Salze $2\,FeCl_3 \cdot 2\,HCl \cdot 4\,H_2O$; $eCl_3 \cdot 2\,HCl \cdot 8\,H_2O$ und $2\,FeCl_3 \cdot 2\,HCl \cdot 12\,H_2O$.

Das entferntere Ende des Modells (Fig. 116) entspricht, wie bereits erwähnt rde, der Temperatur —30°, so daß, wie man sieht, der Umriß die isothersche Kurve für diese Temperatur darstellt. Dies ist in der Tafel nicht zu ten. Wir können aber die Isotherme für —20° verfolgen. Dies ist in der Tafel äußerste Kurve auf der rechten Seite. Der Punkt *A* repräsentiert die Löskeit von $2\,FeCl_3 \cdot 12\,H_2O$ in Wasser. Wenn Chlorwasserstoff hinzugefügt wird, nimmt die Konzentration des Ferrichlorids in der Lösung zuerst ab, und dann nmt sie zu, bis beim Punkt 34 das ternäre Doppelsalz $2\,FeCl_3 \cdot 2\,HCl \cdot 12\,H_2O$ tsteht. Wenn mit der Hinzufügung von Chlorwasserstoff fortgefahren wird, so schwindet das feste Ferrichloridhydrat und es bleibt schließlich nur das terre Doppelsalz übrig. Dies kann mit Lösungen koexistieren, deren Zusammenzung durch die Kurve angegeben wird, welche durch die Punkte 173, 174,

---

[1]) Diese Kurven stellen nur Teile der Isothermen vor, da die Systeme, in denen eine ternäre ung mit festem Chlorwasserstoff oder seinen Hydraten im Gleichgewicht ist, nicht untersucht rden sind.

[2]) Die neben die Punkte auf den Kurven gedruckten Zahlen beziehen sich auf die Nummer Versuchs im Original.

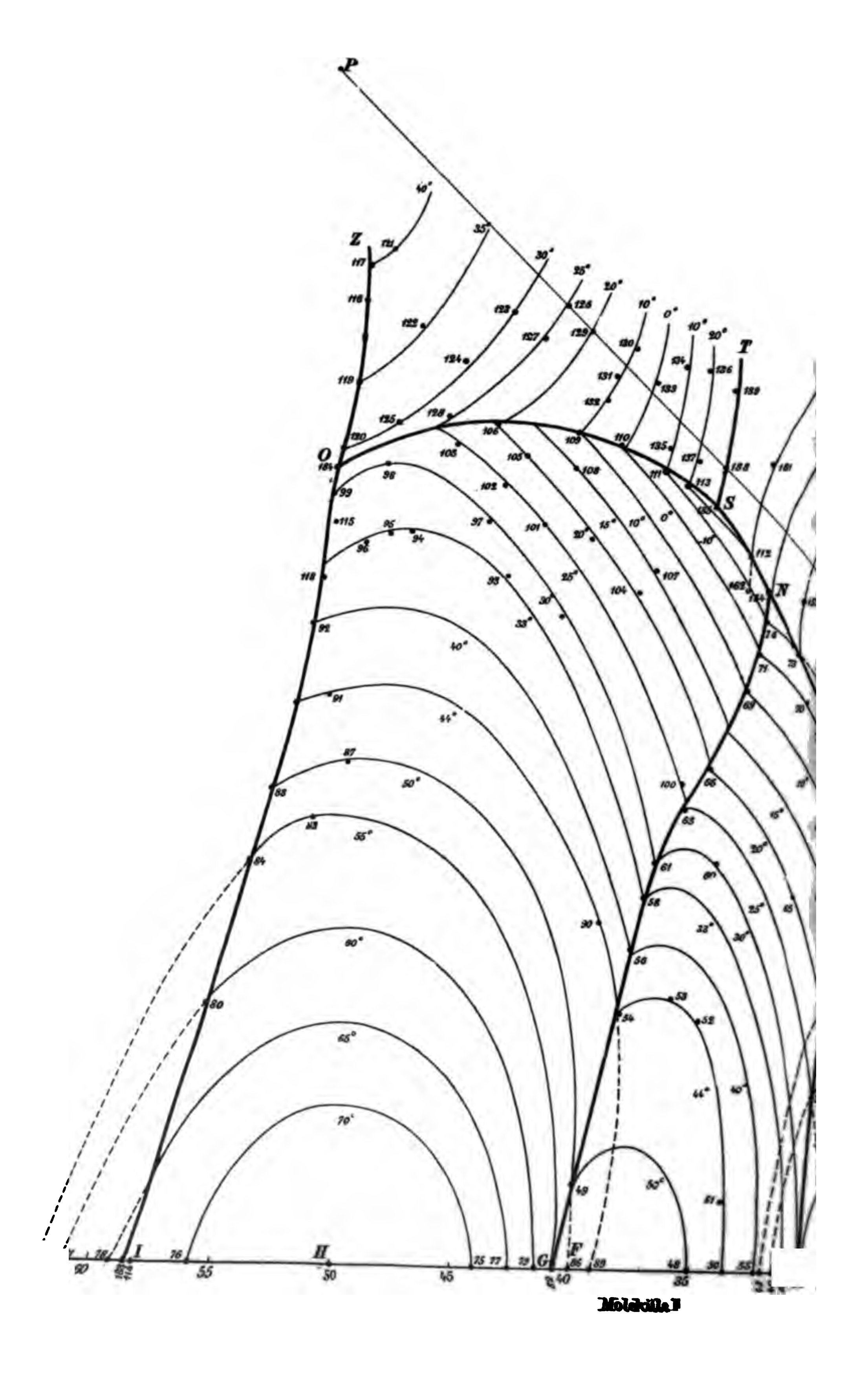
175 geht. Beim letzten Punkt entsteht das feste ternäre Salz mit $8\,H_2O$. Die Zusammensetzung der Lösungen, mit denen dieses Salz bei — 70° im Gleichgewicht sein kann, ist durch die Kurve gegeben, die durch einen Punkt maximaler Konzentration in bezug auf HCl geht und die Kurve *SN* im Punkt 112 schneidet, bei welchem die Lösung mit den beiden festen Phasen $2\,FeCl_3 \cdot 4\,H_2O$ und $2\,FeCl_3 \cdot 2\,HCl \cdot 8\,H_2O$ im Gleichgewicht ist. Der folgende Teil der Isotherme gibt die Löslichkeitskurve von $2\,FeCl_3 \cdot 4\,H_2O$ für —20° an; dieser schneidet die starke Linie *OS* beim Punkt 113, bei dem die Lösung im Gleichgewicht mit den beiden festen Phasen $2\,FeCl_3 \cdot 4\,H_2O$ und $2\,FeCl_3 \cdot 2\,HCl \cdot 4\,H_2O$ ist. Dann folgt die Löslichkeitskurve der letzteren Verbindung.

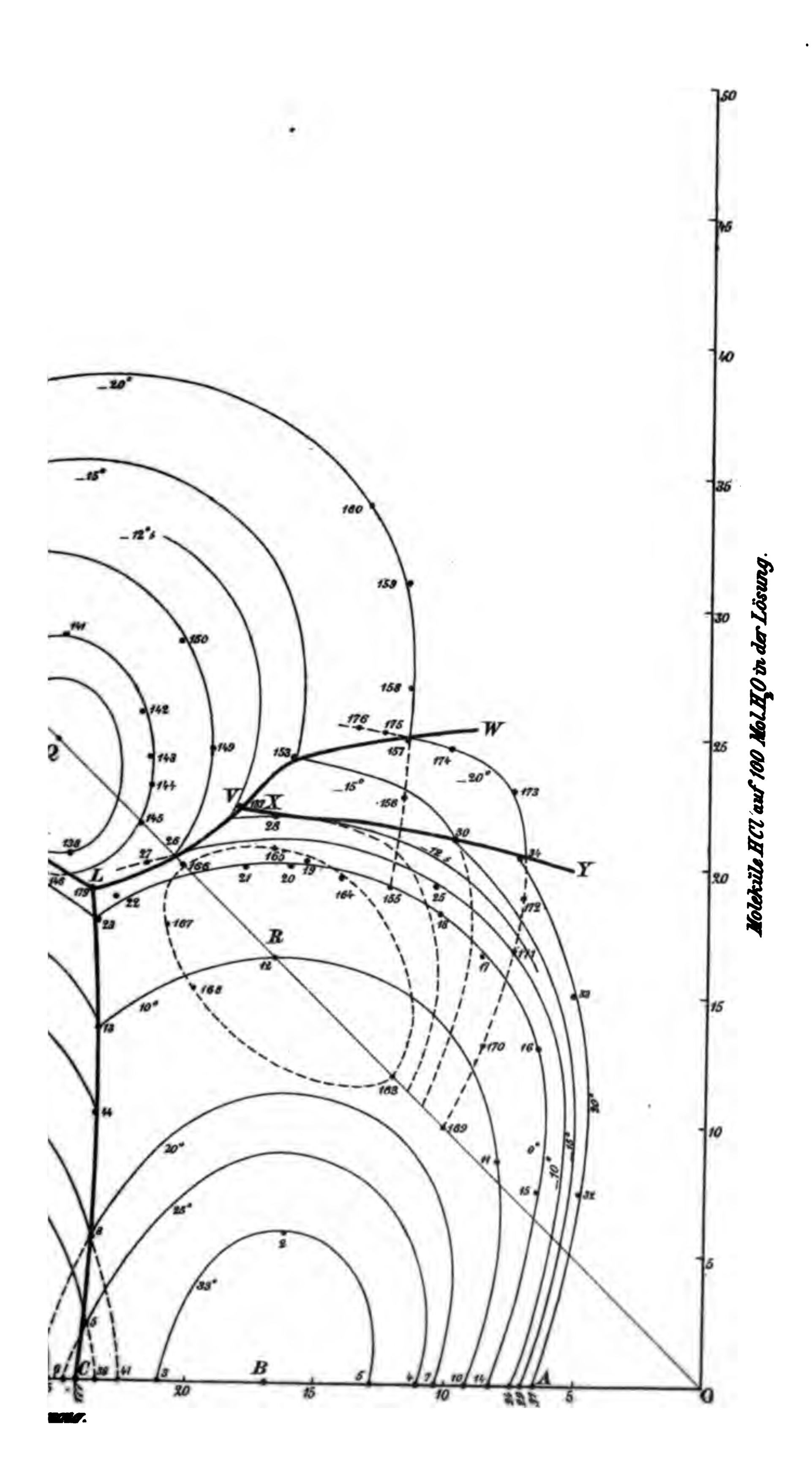
In ähnlicher Weise können die anderen isothermischen Kurven in der angehefteten Tafel (Fig. 117) verfolgt werden. Wenn die Temperatur gesteigert wird, so wird das Existenzgebiet der ternären Doppelsalze immer kleiner, und bei einer Temperatur über 30° sind die ternären Salze mit $12\,H_2O$ und $8\,H_2O$ nicht mehr existenzfähig. Wenn die Temperatur über 46° gesteigert wird, so können nur noch die binären Verbindungen von Ferrichlorid und Wasser, sowie das wasserfreie Salz als feste Phasen existieren. Die isothermische Kurve für 0° stellt die Löslichkeitskurve für $2\,FeCl_3 \cdot 12\,H_2O$; $2\,FeCl_3 \cdot 7\,H_2O$; $2\,FeCl_3 \cdot 5\,H_2O$ und $2\,FeCl_3 \cdot 4\,H_2O$ dar.

In dem System $FeCl_3 — HCl — H_2O$ finden sich endlich auch geschlossene isothermische Kurven. Da, wie gesagt, das Salz $2\,FeCl_3 \cdot 2\,HCl \cdot 8\,H_2O$ einen echten Schmelzpunkt hat, dessen Temperatur also höher ist als diejenige, bei der diese Verbindung mit einer Lösung von anderer Zusammensetzung im Gleichgewicht ist, so muß die Durchschnittslinie einer isothermischen Ebene, die einer Temperatur unmittelbar unter dem Schmelzpunkt des Salzes entspricht, mit der kegelförmigen Fläche seines Existenzgebietes eine geschlossene Löslichkeitskurve des ternären Salzes bilden. Dies ist in der Tafel die Isotherme für —4,5°, die den Punkt *Q*, den Schmelzpunkt des ternären Salzes, umgibt.

Die folgende Tabelle enthält einige der numerischen Daten, aus denen die Kurven der Tafel und das Modell konstruiert worden sind.

Punkt	Feste Phasen	Temperatur	Zusammensetzung d. Lösung in Gramm-Mol. Salz auf 100 Gramm-Mol. Wasser	
			HCl	$FeCl_3$
A	$2\,FeCl_3 \cdot 12\,H_2O$	—20°	—	6,56
C	$2\,FeCl_3 \cdot 12\,H_2O$; $2\,FeCl_3 \cdot 7\,H_2O$	27,4°	—	24,30
E	$2\,FeCl_3 \cdot 7\,H_2O$; $2\,FeCl_3 \cdot 5\,H_2O$	30°	—	30,24
G	$2\,FeCl_3 \cdot 5\,H_2O$; $2\,FeCl_3 \cdot 4\,H_2O$	55°	—	40,64
J	$2\,FeCl_3 \cdot 4\,H_2O$; $FeCl_3$	66°	—	58,40
L	$2\,FeCl_3 \cdot 12\,H_2O$; $2\,FeCl_3 \cdot 7\,H_2O$; $2\,FeCl_3 \cdot 2\,HCl \cdot 8\,H_2O$	—7,5°	19,22	23,72
M	$2\,FeCl_3 \cdot 7\,H_2O$; $2\,FeCl_3 \cdot 5\,H_2O$; $2\,FeCl_3 \cdot 2\,HCl \cdot 8\,H_2O$	—7,3°	23,08	28,55
N	$2\,FeCl_3 \cdot 5\,H_2O$; $2\,FeCl_3 \cdot 4\,H_2O$; $2\,FeCl_3 \cdot 2\,HCl \cdot 8\,H_2O$	—16°	28,40	31,89
S	$2\,FeCl_3 \cdot 4\,H_2O$; $2\,FeCl_3 \cdot 2\,HCl \cdot 8\,H_2O$; $2\,FeCl_3 \cdot 2\,HCl \cdot 4\,H_2O$	—27,5°	32,33	34,21
O	$2\,FeCl_3 \cdot 4\,H_2O$; $FeCl_3$; $2\,FeCl_3 \cdot 2\,HCl \cdot 4\,H_2O$	29°	33,71	49,84
U	$2\,FeCl_3 \cdot 7\,H_2O$; $2\,FeCl_3 \cdot 2\,HCl \cdot 8\,H_2O$	—4,5°	20,66	25,74
V	$2\,FeCl_3 \cdot 12\,H_2O$; $2\,FeCl_3 \cdot 2\,HCl \cdot 12\,H_2O$; $2\,FeCl_3 \cdot 2\,HCl \cdot 8\,H_2O$	—13°	22,40	18,00
X	$2\,FeCl_3 \cdot 12\,H_2O$; $2\,FeCl_3 \cdot 2\,HCl \cdot 12\,H_2O$	—12,5°	22,14	16,69
Q	$2\,FeCl_3 \cdot 2\,HCl \cdot 8\,H_2O$	—3° (Schmelzpunkt)		


P
Z
O
S
T
N
I
H
G
F
90
55
50
45
40
35
Molekülle


Moleküle HCl auf 100 Mol. H_2O in der Lösung.
W
X
Y
V
L
R
Q
B
A
C
O
-20°
-15°
-12°
10°
20°
25°
33°
0°
-10°

Basische Salze. — Eine andere Klasse von Systemen, bei deren Studium die Phasenregel ausgezeichnete Dienste leistet, ist die der basischen Salze. In vielen Fällen ist es unmöglich, durch gewöhnliche Analyse zu entscheiden, ob man es mit einem bestimmten chemischen Individuum oder mit einem Gemisch zu tun hat. Die Frage, ob die feste Phase ein chemisches Individuum ist, läßt sich jedoch mit Hilfe der Prinzipien, die wir im vorhergehenden gelernt haben, in den meisten Fällen entscheiden. Wir wollen z. B. die Bildung basischer Salze aus Wismutnitrat und Wasser betrachten. In diesem Falle können wir als Komponenten Bi_2O_3, N_2O_5 und H_2O wählen, und alle Systeme bestehen aus diesen in wechselnden Mengen. Wenn es sich nun um einen Gleichgewichtszustand bei konstanter Temperatur zwischen festen und flüssigen Phasen handelt, so können drei Fälle unterschieden werden[1]).

1. Die Lösungen haben bei verschiedenen Versuchen identische Zusammensetzung, während die Zusammensetzung der Niederschläge wechselt. In diesem Falle müssen zwei feste Phasen existieren.

2. Die Lösungen bei verschiedenen Versuchen können verschiedene Zusammensetzung haben, während die Zusammensetzung des Niederschlags unverändert bleibt. In diesem Falle existiert nur eine feste Phase, und zwar ist sie eine bestimmte chemische Verbindung.

3. Die Zusammensetzung der Lösung und auch die Zusammensetzung des Niederschlags variiert. In diesem Falle ist die feste Phase eine „feste Lösung" oder ein Mischkristall.

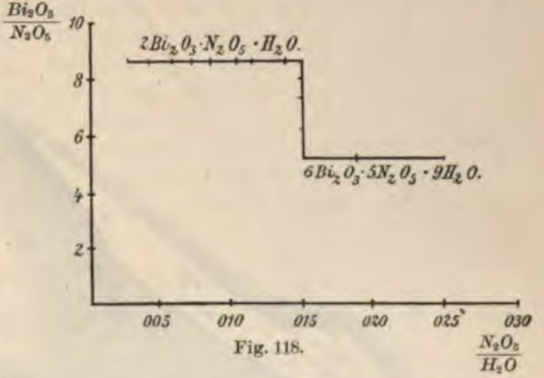


Fig. 118.

Um daher zu entscheiden, welches die Natur eines Niederschlags ist, der bei der Hydrolyse eines normalen Salzes entsteht, hat man nur nötig, zu ermitteln, ob und wie sich der Niederschlag mit der Änderung der Zusammensetzung der Lösung ändert. Wenn die Zusammensetzung der Lösung durch Abszissen und die Zusammensetzung des Niederschlags durch Ordinaten dargestellt würden, so würde uns die Form der erhaltenen Kurven in den Stand setzen, die Frage zu beantworten. Es würden nämlich vertikale Linien die Anwesenheit zweier fester Phasen anzeigen (1. Fall), horizontale Linien die Anwesenheit von nur einer festen Phase (2. Fall) und geneigte Linien die Anwesenheit von Mischkristallen (3. Fall). Diese Art der Darstellung ist jedoch in den meisten Fällen nicht ausführbar, dagegen ist es im allgemeinen möglich, ein Paar oder mehrere Paare von Komponenten zu finden, deren Verhältnis in der Lösung oder im Niederschlag sich ändert, sobald und nur dann, wenn sich die Zusammensetzung der Lösung oder des Niederschlags ändert. So können wir in dem Falle von Wismutnitrat und Wasser das Verhältnis $\frac{Bi_2O_3}{N_2O_5}$ im Niederschlag als Ordinaten, und $\frac{N_2O_5}{H_2O}$ in der Lösung als Abszissen darstellen. Eine horizontale Linie zeigt dann eine einzige feste Phase und eine vertikale Linie zwei feste Phasen an. Ein Beispiel hiervon ist in Fig. 118 gegeben[2]).

---

[1]) Lash Miller u. Kenrick, Journ. Physical. Chem. 1903, **7**, 259; Allan, Amer. Chem. Journ. 1901, **25**, 307.

[2]) Allan, Amer. Chem. Journ. 1901, **25**, 307.

$Bi_2O_3—N_2O_5—H_2O$. — Obgleich verschiedene Systeme studiert worden sind, in denen die Bildung basischer Salze vorkommt[1]), wollen wir uns hier darauf beschränken, einige der Bedingungen für die Bildung basischer Wismutnitrate und für ihr Gleichgewicht in Berührung mit Lösungen kurz zu beschreiben[2]).

Man kennt drei normale Salze von Wismutoxyd und Salpetersäure, $Bi_2O_3 \cdot 3\,N_2O_5 \cdot 10\,H_2O$, bezeichnet durch (S_{10}); $Bi_2O_3 \cdot 3\,N_2O_5 \cdot 4\,H_2O$, bezeichnet durch (S_4) und $Bi_2O_3 \cdot 3\,N_2O_5 \cdot 3\,H_2O$, bezeichnet durch (S_3). Außer diesen normalen Salzen gibt es die folgenden basischen Salze:

$Bi_2O_3 \cdot N_2O_5 \cdot 2\,H_2O$ (bezeichnet durch B_{1-1-2})
$Bi_2O_3 \cdot N_2O_5 \cdot H_2O$ („ „ B_{1-1-1})
$6\,Bi_2O_3 \cdot 5\,N_2O_5 \cdot 9\,H_2O$ („ „ B_{6-5-9})
$2\,Bi_2O_3 \cdot N_2O_5 \cdot H_2O$ („ „ B_{2-1-1})

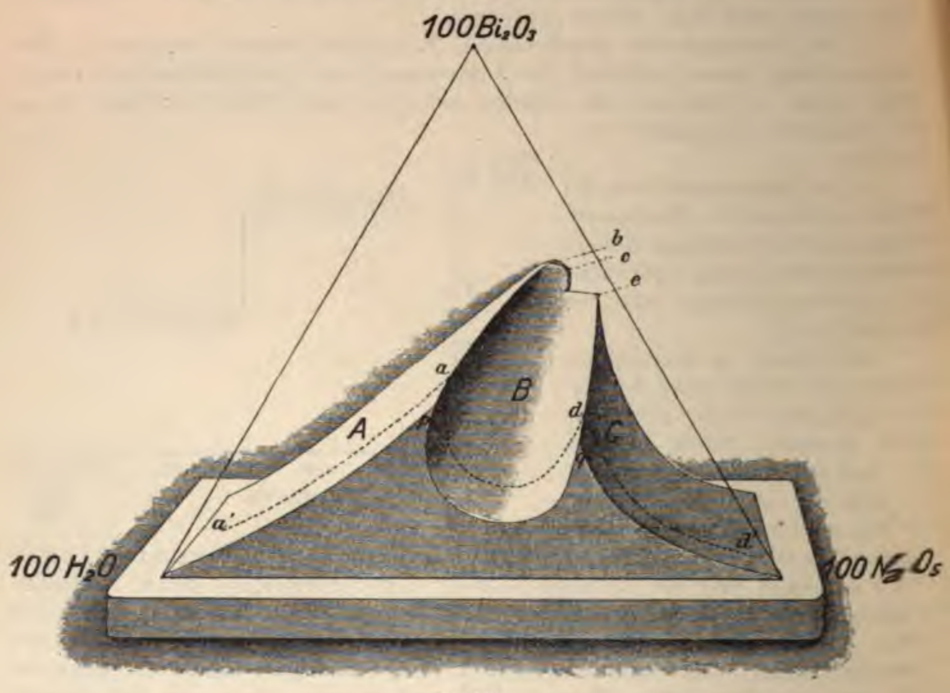


Fig. 119.

Wahrscheinlich gibt es noch einige andere. Es fragt sich nun, die Bedingungen zu finden, unter denen diese vier verschiedenen normalen und basischen Salze mit Lösungen von wechselnder Konzentration der drei Komponenten im Gleichgewicht sein können. Wenn man die Gleichgewichtsbedingungen für die verschiedenen Salze ermittelt, so ist es möglich ein ähnliches Modell wie das für $MgCl_2—KCl—H_2O$ (S. 179) oder $FeCl_3—HCl—H_2O$ (S. 184) zu konstruieren, welches es uns ermöglicht, die Grenzen der Stabilität der verschiedenen Salze zu bestimmen und anzugeben, was eintreten wird, wenn wir die Salze bei verschiedenen Temperaturen mit Lösungen von Salpetersäure von wechselnder Konzentration in Berührung bringen.

[1]) HOITSEMA, Zeitschr. phys. Chem. **17**, 651; ALLAN, a. a.O.
[2]) RUTTEN, Zeitschr. anorg. Chem. 1902, **30**, 342. Vgl. das System $BeO-SO_3-H_2O$: PARSONS, Zeitschr. anorg. Chem. **42**, 1904.

Für unseren gegenwärtigen Zweck genügt es, nur einige von den Gleichgewichten hervorzuheben, welche untersucht worden sind und welche in dem Modell Fig. 119 dargestellt sind. In diesem Falle ist die Dreiecksmethode der Darstellung benutzt worden, so daß die Oberfläche des Modells[1]) innerhalb des Prismas liegt (S. 149). Die dreieckige Basis ist in unserer Figur 118 hier senkrecht gestellt.

Dieses Modell zeigt drei Flächen *A*, *B* und *C*, von denen je eine die Bedingungen für die stabile Existenz je eines der Salze B_{1-1-1}, S_{10} und S_8 in Berührung mit Lösungen bei verschiedenen Temperaturen darstellt. Die Vorderseite des Modells repräsentiert die Temperatur 9°, und das hintere Ende die Temperatur 75,5°. Die punktierte Linie repräsentiert die Isotherme für 20°. Die Kanten zwischen den Flächen repräsentieren natürlich Lösungen, die in bezug auf zwei feste Phasen gesättigt sind. So repräsentiert z. B. die Kante *pabc* die Lösungen im Gleichgewicht mit festem B_{1-1-1} und S_{10}, und die Kante *qde* Lösungen im Gleichgewicht mit festem S_{10} und S_8. Der Punkt *b*, welcher bei 75,5° liegt, ist der Punkt der maximalen Existenztemperatur für S_{10}. Wenn über diese Temperatur erwärmt wird, so zerfällt festes S_{10} in das feste basische Salz B_{1-1-1} und Lösung. Dieser Punkt ist daher analog dem Punkt *M* im Carnallitmodell, bei welchem dieses Salz in Lösung und festes Kaliumchlorid zerfällt (S. 179) oder dem Punkt, bei welchem das feste Salz $2\,FeCl_3 \cdot 2\,HCl \cdot 12\,H_2O$ in Lösung und festes $2\,FeCl_3 \cdot 12\,H_2O$ zerfällt (S. 184). Die Kurve *pab* ist bis zur Temperatur von 72° (Punkt *c*) verfolgt worden. Das Ende des Modells ist unvollständig, aber es ist wahrscheinlich, daß in der Nähe des Punktes *c* ein fünffacher Punkt existiert, bei welchem noch das feste basische Salz B_{1-2-2} auftritt. Auch in der Nähe von *e* existiert wahrscheinlich ein weiterer fünffacher Punkt, bei welchem S_4 auftritt. Diese Systeme sind jedoch noch nicht näher studiert worden.

Es mögen hier einige von den numerischen Daten folgen.

Isotherme für 20°.

Feste Phase	Zusammensetzung der Lösung Gramm-Mol. in 1000 Gramm-Mol. Wasser	
	Bi_2O_3	N_2O_5
B_{1-1-1}	10,50	38,65
—	27,20	83,84
B_{1-1-1}; S_{10}	30,15	97,97
S_{10}	29,70	96,57
—	19,65	98,76
—	10,51	162,58
—	33,51	355,87
S_{10}; S_8	51,00	403,00
S_8	14,35	492,0
—	7,45	592,9

[1]) Das Gipsmodell ist ebenfalls von Metselaar in Leiden zu beziehen.

Systeme im Gleichgewicht mit B_{1-1-1} und S_{10} (Kurve *pabc*).

Temperatur	Zusammensetzung der Lösung Gramm-Mol. in 1000 Gramm-Mol. Wasser	
	Bi_2O_3	N_2O_5
9°	26,7	88,2
20° (Punkt *a*)	30,15	97,97
30°	33,6	112,3
50°	41,8	148,4
65°	57,21	190,8
75,5° (Punkt *b*)	87,9	288,4
72° (Punkt *c*)	96,0	327,0

Systeme im Gleichgewicht mit S_{10} und S_3 (Kurve *qde*).

Temperatur	Zusammensetzung der Lösung Gramm-Mol. in 1000 Gramm-Mol. Wasser	
	Bi_2O_3	N_2O_5
11,5°	44,5	396
20°	51,0	405,4
50°	66,5	444,2
65°	80,0	454,4

Basische Quecksilbersalze. — Anwendung von der Phasenregel ist auch von A. J. Cox[1]) in einer Untersuchung der basischen (und neuerdings auch der sauren) Quecksilbersalze gemacht worden, und die Untersuchung hat zu dem Ergebnis geführt, daß von den in den Lehrbüchern erwähnten Salzen eine ganze Anzahl mit Unrecht als chemische Verbindungen oder chemische Individuen (S. 57) bezeichnet werden. Die Untersuchung, welche im wesentlichen in der oben (S. 187) angegebenen Weise ausgeführt wurde, umfaßte die in der folgenden Tabelle angeführten Salze; und von den basischen Salzen, die sich angeblich von ihnen ableiten, existieren nur die angeführten. In der Tabelle geben die Zahlen der zweiten Kolumne die Minimalwerte der Konzentration der Säure, ausgedrückt in Äquivalentnormalität, an, welche für die Existenz der entsprechenden festen Salze in Berührung mit Lösung bei der in der dritten Kolumne gegebenen Temperatur erforderlich ist:

[1]) Cox, Zeitschr. anorg. Chem. 1904, **40**, 148; derselbe 1906, **50**, 226.

Punkt	Salz	Konzentration der Säure (Normalität)	Temperatur
I.	$HgCrO_4$	1,41	50°
	$3\,HgO \cdot CrO_3$	0,00026	50°
II.	$Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$	18,72	25°
	$3\,HgO \cdot N_2O_5$	0,159	25°
III.	$HgSO_4$	6,87	25°
	$3\,HgO \cdot SO_3$	0,0013	25°
IV.	HgF_2	1,14	25°
V.	$HgNO_3 \cdot H_2O$	2,95	25°
	$5\,Hg_2O \cdot 3\,N_2O_5 \cdot 2\,H_2O$	ca. 0,293	25°
	$2\,Hg_2O \cdot N_2O_5$ (?)	0,110	25°
	$3\,Hg_2O \cdot N_2O_5 \cdot 2\,H_2O$ (?)	0,0017	25°
VI.	Hg_2SO_4	0,0042	25°
	$2\,Hg_2O \cdot SO_3 \cdot H_2O$	0,00056	25°

Merkurifluorid bildet kein basisches Salz.

Da zwei aufeinander folgende Glieder der Reihe bei gegebener Temperatur nur in Berührung mit einer Säurelösung von einer einzigen, ganz bestimmten Konzentration koexistieren können, so können wir Säurelösungen von bestimmter Konzentration dadurch herstellen, daß wir zwei solche Salze im Überschuß in Berührung mit Wasser bringen.

Indirekte Bestimmung der Zusammensetzung der festen Phase. — Es ist bereits gezeigt worden (S. 142), wie sich die Zusammensetzung der festen Phase in einem System aus zwei Komponenten ermitteln läßt, ohne sie zu analysieren, und wir wollen jetzt zeigen, wie sich dies in einem System aus drei Komponenten ausführen läßt[1]).

Wir wollen annehmen, es handle sich um die wässerige Lösung zweier Salze, die ein Doppelsalz bilden können. Wir können dann die Löslichkeitsverhältnisse in einem rechtwinkligen Koordinatensystem graphisch darstellen. So würden wir, wie vorher, die Isotherme *adcb* (Fig. 120) erhalten, wenn die Zusammensetzung der Lösung durch die Anzahl der Gramm-Moleküle von A und von B auf 100 Gramm-Moleküle Wasser ausgedrückt wird.

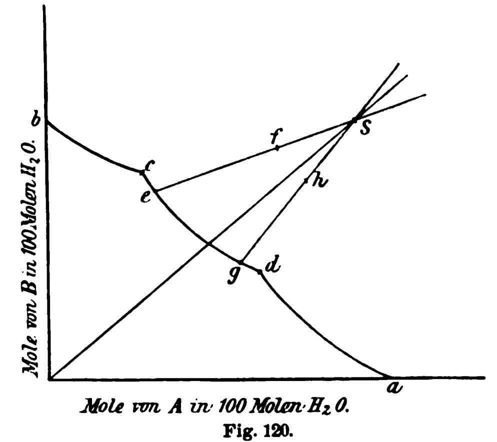


Fig. 120.

Wir wollen nun annehmen, das feste Doppelsalz sei mit der Lösung bei einer bestimmten Temperatur im Gleichgewicht und die Zusammensetzung der Lösung sei durch den Punkt e repräsentiert. Der größere Teil der Lösung wird jetzt von der festen Phase abgetrennt und die letztere wird samt der anhaftenden Mutterlauge analysiert. Die Zusammensetzung (ausgedrückt, wie vorher, in

[1]) Schreinemakers, Zeitschr. phys. Chem. 1893, 11, 76; Bancroft, Journ. Physical. Chem. 1902, 6, 179.

Gramm-Molekülen von A und B auf 100 Gramm-Moleküle Wasser) wird durch einen Punkt (z. B. f) der Linie eS dargestellt, wenn S die Zusammensetzung des Doppelsalzes repräsentiert. Daß dies so ist, leuchtet ein, wenn man bedenkt, daß, einerlei welches die relativen Mengen der festen Phase und der Mutterlauge sind, die Zusammensetzung des Ganzen zwischen derjenigen der Lösung allein und derjenigen des Doppelsalzes allein liegen muß.

Wenn wir in ähnlicher Weise eine Lösung von anderer Zusammensetzung im Gleichgewicht mit demselben Doppelsalz (nicht notwendigerweise bei derselben Temperatur wie vorher) und auch das Gemisch von fester Phase und Lösung analysieren, so erhalten wir zwei andere Punkte wie z. B. g und h, und die Verbindungslinie dieser Punkte muß ebenfalls durch S gehen. Das Verfahren, die Zusammensetzung eines unbekannten festen Doppelsalzes zu finden, besteht daher also darin, nach der eben beschriebenen Methode die Lage von zwei Linien wie ef und gh zu finden. Der Durchschnittspunkt der beiden Linien gibt dann die Zusammensetzung des Doppelsalzes an.

Wenn das Doppelsalz wasserfrei ist, so liegt der Punkt S im Unendlichen, und die Linien ef und gh sind einander parallel. In diesem Falle kommt man aber auch zu einem Resultat vermittels der Darstellungsmethode im Dreiecksdiagramm[1]. Wenn wir von den drei Komponenten in bekannten Mengen ausgehen und die Anfangszusammensetzung des Ganzen durch einen Punkt im Dreieck angeben, und dann die Endzusammensetzung der Lösung im Gleichgewicht mit der festen Phase bei einer bestimmten Temperatur ermitteln, so geht die Verbindungslinie der Punkte der Anfangs- und der Endkonzentration durch den Punkt, welcher die Zusammensetzung der festen Phase angibt. Macht man also zwei Bestimmungen mit Lösungen von verschiedener Anfangs- und Endzusammensetzung, die mit derselben festen Phase im Gleichgewicht sind, so gibt der Durchschnittspunkt der beiden Linien, welche man so erhält, die Zusammensetzung der festen Phase an. Bei wasserfreien Salzen liegt dann dieser Punkt natürlich in einer Dreiecksseite.

---

[1] Bancroft, Zeitschr. anorg. Chem. 1904, **40**, 148.

Siebzehntes Kapitel.

Abwesenheit einer flüssigen Phase.

n den vorhergehenden Kapiteln, die über die Gleichgewichte in Systemen rei Komponenten handelten, richteten wir unsere Aufmerksamkeit nur auf igen Fälle, in denen flüssige Lösungen eine oder mehrere Phasen bildeten. üssen jedoch auch noch gewisse Systeme erwähnt werden, in denen keine igen Phasen vorkommen und in denen nur feste Phasen und Gase im hgewicht sind. Da wir es in allen Fällen nur mit einer gasförmigen Phase n haben, so sind vier feste Phasen erforderlich, um ein invariantes n zu bilden. Wenn nur drei feste Phasen anwesend sind, so ist das System ariant, und wenn nur zwei feste Phasen mit Gas koexistieren, so ist es riant. Wenn wir aber die Einschränkung machen, daß der Gasdruck tant sein soll, so vermindern wir die Anzahl der Freiheitsgrade des Systems ins.

Einige der Systeme dieser Klasse sollen, wenn auch nur kurz, beschrieben n, da sie von großer industrieller Bedeutung sind.

Eisen, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd. — Einige der wichtigsten Systeme drei Komponenten, in denen Gleichgewicht zwischen festen und gasförmigen n existiert, sind diejenigen, welche von den drei Komponenten Eisen, lenoxyd und Kohlendioxyd gebildet werden. Sie sind namentlich für n den Hochöfen verlaufenden Prozesse von Wichtigkeit[1]).

Leitet man Kohlenoxyd über reduziertes Eisenpulver bei einer Temperatur ungefähr 600°, so wird das Eisen oxydiert und das Kohlenoxyd reduziert, aß Kohlenstoff abgeschieden wird, wie es die Gleichung

$$Fe + CO = FeO + C$$

rückt. Auf diese Reaktion folgen dann die beiden Reaktionen

$$FeO + CO = Fe + CO_2$$
$$CO_2 + C = 2\,CO \quad .$$

erstere findet nicht vollständig statt, sondern führt zu einem bestimmten chgewicht. Das Resultat der verschiedenen Reaktionen ist daher ein Gleichicht zwischen den drei festen Phasen Kohlenstoff, Eisen und Eisendul und der gasförmigen Phase, die aus Kohlenoxyd und Kohlenxyd besteht. Wir haben hier vier Phasen, und wenn der Gesamtdruck stant gehalten wird, so kann also nach der Phasenregel hier Gleichgewicht bei einer einzigen bestimmten Temperatur stattfinden.

Da unter gewissen Bedingungen auch die weitere Reaktion

$$Fe_3O_4 + CO = 3\,FeO + CO_2$$

findet, so kann eine zweite Reihe von Gleichgewichten von ähnlichem rakter wie die erste erhalten werden.

[1]) Siehe E. Baur u. A. Glaessner, Zeitschr. phys. Chem. 1903, **43**, 354.

Die verschiedenen Gleichgewichte sind von BAUR und GLAESSNER (a. a. untersucht worden, und über die Ergebnisse dieser Untersuchung soll hier berichtet werden:

Gemische der festen Phasen wurden in Berührung mit Kohlenoxyd Kohlendioxyd in einem Porzellanrohr so lange auf eine bestimmte Temper erhitzt, bis Gleichgewicht eintrat, und dann wurde das Gas abgepumpt analysiert.

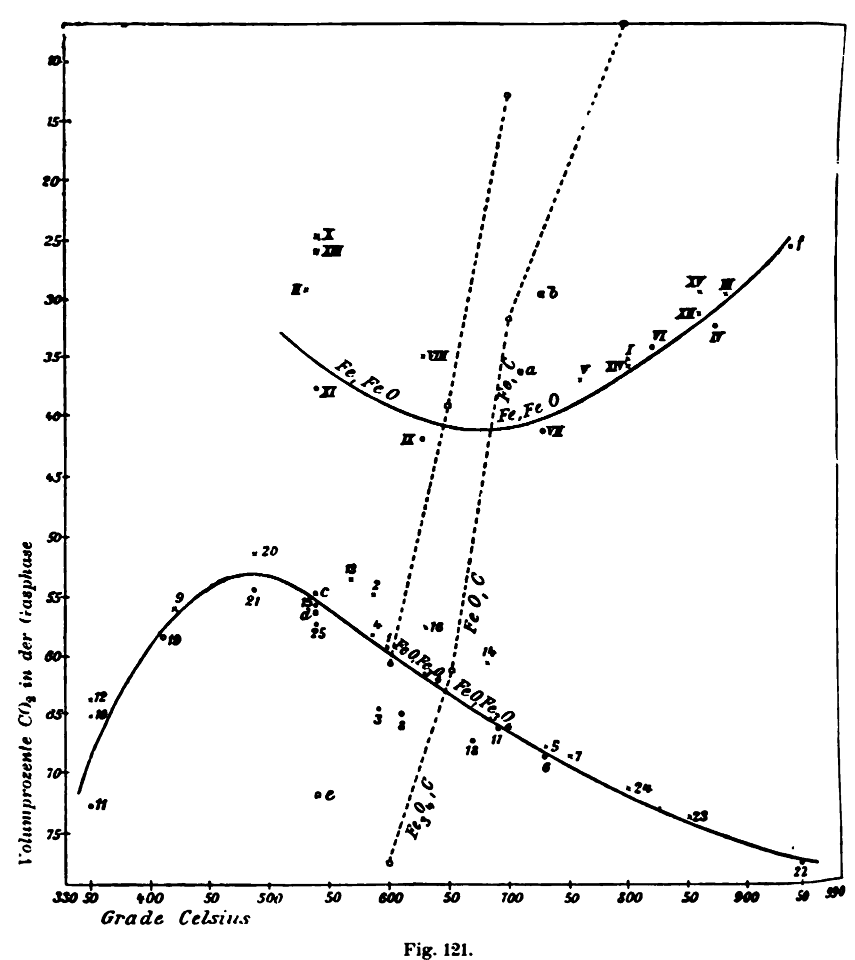


Fig. 121.

Die Resultate, welche erreicht wurden, sind in den beiden folgenden Tabelle gegeben und in Fig. 121 graphisch dargestellt.

Wie aus den gegebenen Zahlen und aus den Kurven in Fig. 121 zu ersehe ist, weist die Gleichgewichtskurve der Reaktion

$$Fe_3O_4 + CO = 3\,FeO + CO_2$$

ein Maximum für das Verhältnis $\frac{CO}{CO_2}$ bei 490° auf, während für die Reakti

$$FeO + CO = Fe + CO_2$$

ein Minimum für dieses Verhältnis bei 680° liegt. Aus diesen Kurven könn wir nun die Bedingungen ableiten, unter denen die verschieden

Feste Phasen: Fe_3O_4; FeO.

Nr.	Röhre beschickt mit	Dauer des Versuches	Temperatur	Prozentgehalt an	
				CO_2	CO
1	CO	14 h	600°	59,3	40,7
2	CO	15	590	54,7	45,3
3	CO_2	16	590	64,6	35,4
4	CO	24	590	58,4	41,6
5	CO	22	730	67,7	32,3
6	CO_2	22	730	86,1	31,9
7	CO	22	750	68,4	31,6
8	CO_2	22	610	64,9	35,1
9	CO	23	420	56,0	44,0
10	CO	47	350	65,6	34,4
11	CO_2	46	350	72,8	27,2
12	CO	53	350	64,0	36,0
13	CO	18	570	53,4	46,6
14	CO	19	680	60,5	39,5
15	CO_2	24	540	55,5	44,5
16	CO	21	630	57,5	42,5
17	CO_2	17	690	65,5	34,5
18	CO_2	17	670	67,0	33,0
19	CO_2	24	410	58,5	41,5
20	CO	24	490	51,7	48,8
21	CO_2	23	590	54,4	45,6
22	CO_2	4	950	77,0	23,0
23	CO_2	15	850	73,4	26,6
24	CO	8	800	71,2	28,8
25	CO_2	24	540	56,7	43,3

Feste Phasen: FeO; Fe.

Nr.	Röhre beschickt mit	Dauer des Versuches	Temperatur	Prozentgehalt an	
				CO_2	CO
I.	CO	15 h	800°	35,2	64,8
II.	CO	18	530	29,1	70,9
III.	CO	13	880	30,2	69,6
IV.	CO_2	24	870	32,3	67,7
V.	CO	18	760	36,9	63,1
VI.	CO_2	16	820	34,7	65,3
VII.	CO_2	18	730	41,1	58,9
VIII.	CO	18	630	34,9	65,1
IX.	CO_2	17	630	61,6	58,4
X.	CO	18	540	25,0	75,0
XI.	CO_2	25	540	36,5	63,5

sten Phasen in Berührung mit Gas existieren können. So können B. bei einer Temperatur von 690° FeO und Fe_3O_4 mit einem Gemisch von 5,5 Prozent CO_2 und 34,5 Prozent CO koexistieren. Wenn aber der Partialdruck n CO_2 gesteigert wird, so findet die Reaktion

$$3\,FeO + CO_2 = Fe_3O_4 + CO$$

statt, und wenn Kohlendioxyd in hinreichender Menge hinzugefügt wird, so verschwindet das Eisenoxydul schließlich. Wenn andererseits der Partialdruck von CO gesteigert wird, so findet die Reaktion

$$Fe_3O_4 + CO = 3\,FeO + CO_2$$

statt und sämtliches Eisenoxyd kann verschwinden. Wir sehen also, daß Fe_3O_4 nur bei solchen Temperaturen und in Berührung mit solchen Gemischen vor Kohlenoxyd und Kohlendioxyd existieren kann, die durch die Fläche repräsentier werden, welche unterhalb der unteren Kurve in Fig. 121 liegt. In ähnlicher Weis ist das Existenzgebiet von FeO dasjenige, welches durch die Fläche zwische den beiden Kurven repräsentiert wird, während metallisches Eisen unter de Bedingungen der Temperatur und der Zusammensetzung des Gases existiere kann, welche durch die Fläche oberhalb der oberen Kurve in Fig. 121 repräsentier werden. Wenn daher Eisenoxyd oder metallisches Eisen eine hinreichend lang Zeit in einem Gasstrome mit einem Volumgehalt von 50% Kohlenoxyd un 50% Kohlendioxyd auf Temperaturen über 700° erhitzt wird, so tritt schließlic vollständige Umwandlung in Eisenoxydul ein.

Bei einer anderen Reihe von Gleichgewichten, die erhalten werde können, ist der Kohlenstoff eine der festen Phasen. In Fig. 121 sind di Gleichgewichte zwischen Kohlenstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxy unter einem Druck von einer und von einer viertel Atmosphäre durch punktiert Linien dargestellt[1]).

Wenn wir nur die punktierte Linie auf der rechten Seite betrachten, welch die Gleichgewichte unter dem Atmosphärendruck repräsentiert, so sehen wir, da die Punkte, in denen die punktierte Linie die beiden anderen Kurven schneide Systeme repräsentieren müssen, in denen Kohlenoxyd und Kohlendioxyd einerseit mit den drei festen Phasen FeO — Fe_3O_4 — C und anderseits mit den drei feste Phasen Fe — FeO — C im Gleichgewicht sind. Diese Systeme können nach de Phasenregel nur bei einer bestimmten Temperatur existieren, wenn wir die Eir schränkung machen, daß der Druck konstant gehalten wird (Atmosphärendruck Wenn wir daher vom Gleichgewicht FeO + Fe_3O_4 + CO + CO_2 bei einer Temperatu von etwa 670° ausgehen und dann zu dem System Kohlenstoff hinzufügen, so wir die Reaktion $C + CO_2 = 2\,CO$ eintreten, weil die Konzentration von CO_2 größe ist als die dem System FeO — Fe_3O_4 — C im Gleichgewicht mit Kohlenoxyd un Kohlendioxyd entsprechende. Dabei wird aber das Gleichgewicht FeO — Fe_3O gestört und der Änderung in der Konzentration wirkt das Eintreten der Reaktio $Fe_3O_4 + CO = 3\,FeO + CO_2$ entgegen, und diese Reaktion verläuft so lang bis entweder sämtlicher Kohlenstoff oder sämtliches Eisenoxyd verbraucht is Wenn das Eisenoxyd zuerst verschwindet, so entspricht das Gleichgewicht eine Punkt auf der punktierten Linie, die in dem mittleren Feld der Fig. 121 Gleicl gewichte zwischen FeO und C als festen Phasen und $CO + CO_2$ als gasförmig Phase repräsentiert. Wenn die Temperatur höher als 685° ist, bei der die Kur für das System C — CO, CO_2 diejenige für Fe — FeO — CO, CO_2 schneidet, s ist, nachdem sämtliches Eisenoxyd verschwunden ist, die Konzentration von CC für die Koexistenz von FeO und C noch zu groß. Infolgedessen findet die Reaktic $C + CO_2 = 2\,CO$ statt, und die Zusammensetzung der gasförmigen Phase ände sich, bis ein Punkt auf der oberen Kurve erreicht wird. Einer weiteren Zunahn der Konzentration von CO wirkt jetzt die Reaktion $FeO + CO = Fe + CO_2$ entgege und der Druck bleibt konstant bis sämtliches Eisenoxydul reduziert ist und n noch Eisen und Kohlenstoff mit Gas koexistiert. Wenn die Mengen der Su stanzen richtig bemessen sind, so erreichen wir schließlich einen Punkt in d punktierten Linie im oberen Teil der Fig. 121.

---

[1]) Diese Gleichgewichte wurden von BOUDOUARD erhalten, Ann. chim. phys. [7], **24**, (1901). Siehe auch HAHN, Zeitschr. phys. Chem. 1903, **42**, 705; **44**, 513.

Aus Fig. 121 ist auch leicht zu ersehen, unter welchen Bedingungen Reduktion von Eisenoxyd oder Eisenoxydul durch Kohlenstoff stattfinden kann. Wir wollen z. B. annehmen, wir gingen von einem Gemisch von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd bei etwa 600° (dem tiefsten Punkte der punktierten Linie) aus und hielten den Gesamtdruck konstant gleich einer Atmosphäre. Wenn die Temperatur gesteigert wird, so nimmt die Konzentration des Kohlendioxyds infolge der Reaktion $C + CO_2 = 2CO$ ab, aber das Eisenoxyd erleidet keine Veränderung, bevor die Temperatur auf 647° steigt, d. h. auf den Durchschnittspunkt der punktierten Kurve mit der Kurve für $FeO - Fe_3O_4$. Bei diesem Punkt wirkt einer weiteren Erhöhung der Konzentration des Kohlenoxyds die Reduktion von Eisenoxyd der Gleichung $Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$ entsprechend entgegen. Der Druck bleibt daher konstant, bis sämtliches Eisenoxyd verschwunden ist. Wenn die Temperatur noch weiter gesteigert wird, so kommen wir wieder zu einem univarianten System, $FeO + C$, im Gleichgewicht mit Gas (univariant, weil der Gesamtdruck konstant ist); und wenn die Temperatur erhöht wird, so muß sich die Zusammensetzung des Gases ändern. Dies wird durch die Reaktion $C + CO_2 = 2CO$ bewirkt. Wenn die Temperatur 685° erreicht wird, bei welcher die punktierte Kurve die Kurve für $Fe - FeO$ schneidet, so wird eine weitere Vermehrung der CO-Konzentration durch die Reaktion $FeO + CO = Fe + CO_2$ verhindert. Wenn sämtliches Eisenoxydul verbraucht ist, so erhalten wir das System $Fe + C$ im Gleichgewicht mit Gas. Wenn jetzt die Temperatur erhöht wird, so ändert sich die Zusammensetzung der gasförmigen Phase, wie es die punktierte Linie angibt. Die beiden Temperaturen 647° und 685° geben, wie man sieht, die Grenzen an, innerhalb deren Eisenoxyd oder Eisenoxydul direkt durch Kohlenstoff reduziert werden kann.

Man sieht ferner, daß bei jeder Temperatur rechts von der punktierten Linie der Kohlenstoff in Gegenwart von Eisen oder seinen Oxyden unbeständig ist, während er bei Temperaturen unter der durch die punktierte Linie repräsentierten beständig ist. Im Hochofen kann daher Ausscheidung von Kohlenstoff nur bei niedrigeren Temperaturen stattfinden, und der Kohlenstoff muß verschwinden, wenn die Temperatur erhöht wird.

Schließlich mag bemerkt werden, daß die Gleichgewichtskurven zeigen, daß Eisenoxydul am leichtesten bei 680° reduziert wird, da die Konzentration des Kohlenoxyds, die bei dieser Temperatur erforderlich ist, ein Minimum ist. Andererseits ist Eisenoxyd am schwierigsten bei 490° zu reduzieren, da bei dieser Temperatur die erforderliche Konzentration des Kohlenoxyds ein Maximum erreicht.

Andere Gleichgewichte zwischen festen und dampfförmigen Phasen sind: Gleichgewicht zwischen Eisen, Eisenoxyd, Wasserdampf und Wasserstoff[1]), und die Gleichgewichte zwischen Kohlenstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Wasserstoff und Wasserdampf[2]) (wichtig für die Fabrikation von Wassergas).

---

[1]) G. Preuner, Zeitschr. phys. Chem. 1903, **47**, 385.

[2]) Vgl. dieses Handbuch d. angew. phys. Chem.: Physik. chem. Technologie der Verbrennung und Heizung von Haber; Hahn, Zeitschr. phys. Chem. 1903, **42**, 705; **44**, 513; Boudouard, Bull. Soc. chim. [3], **25**, 484; Bodländer, Zeitschr. f. Elektrochem. 1902, **8**, 833; R. Schenk, Zimmermann u. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1231 u. 3663 (1903); **38**, 2132 (1905); Zeitschr. f. Elektrochem. **9**, 691 (1903) F. Haber, Thermodynamik techn. Gasreaktionen S. 293 (München (1903).

Achtzehntes Kapitel.

Systeme aus vier Komponenten.

In den Systemen, die wir bis jetzt studiert haben, haben wir Fälle kennen gelernt, in denen zwei oder drei Komponenten in Verbindung treten konnten. Aber in keinem Falle beobachteten wir das Eintreten einer doppelten Zersetzung. Dies hat seinen Grund darin, daß in den früher studierten Systemen, in denen eine doppelte Zersetzung hätte möglich sein können, nämlich in denjenigen Systemen, in denen zwei Salze als Komponenten vorkommen, die Einschränkung gemacht wurde, daß entweder der basische oder der saure Bestandteil dieser Salze derselbe sein sollte. Diese Einschränkung wurde gerade zu dem Zwecke gemacht, um doppelte Zersetzung auszuschließen. Jetzt wollen wir aber diese Einschränkung fallen lassen und so das Gebiet des Studiums erweitern.

Bis jetzt hat man, was die Systeme aus vier Komponenten betrifft, die Aufmerksamkeit hauptsächlich auf das Studium wässeriger Lösungen von Salzen gerichtet, und zwar namentlich derjenigen Salze, welche im Meerwasser vorkommen, also hauptsächlich der Sulfate und Chloride von Magnesium, Kalium und Natrium. Die Wichtigkeit dieser Untersuchungen wird man erkennen, wenn man sich erinnert, daß durch Verdunsten von Meerwasser die ungeheuren Salzlager von Staßfurt entstanden sind, welche gegenwärtig die Hauptquelle für die Sulfate und Chloride von Magnesium und Kalium bilden. Die Untersuchungen sind daher nicht nur von großem geologischen Interesse, indem sie die Bedingungen aufklären, unter denen diese Salzlager entstanden sind, sondern sie sind auch von großer Bedeutung für die industrielle Verarbeitung der Salzlager.

Wir wollen indessen hier nicht auf eine eingehende Beschreibung der verschiedenen Systeme eingehen, die bis jetzt studiert worden sind, ebensowenig auf die zuweilen sehr komplizierten Beziehungen, denen man begegnet, sondern es sollen nur einige der wichtigsten Punkte über diese Systeme hervorgehoben werden[1].

Reziproke Salzpaare. Wahl der Komponenten. — Wenn zwei Salze eine sogenannte doppelte Umsetzung erleiden, so läßt sich der Vorgang durch eine Gleichung wie

$$NH_4Cl + NaNO_3 = NaCl + NH_4NO_3$$

ausdrücken. Da aus dem einen Salzpaar, $NaCl + NH_4NO_3$, durch diese doppelte Umsetzung das andere Paar, $NH_4Cl + NaNO_3$, entsteht, werden die beiden Salzpaare als reziproke Salzpaare bezeichnet[2]). Die Systeme, mit denen wir

[1]) Eine gute Übersicht über die von VAN'T HOFF und seinen Schülern ausgeführten Untersuchungen über die Bildung des Stassfurter Salzlagers gibt VAN'T HOFF; Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen I. Braunschweig 1905. E. F. ARMSTRONG in den Reports of the British Association for 1901, S. 262. Vgl. Handbuch der angew. phys. Chem.: Spezielle Probleme der Phasenregel und ihre Anwendungen auf technische und geologische Fragen von G. BRUNI.

[2]) Siehe namentlich MEYERHOFFER, Sitzungsber. Wien. Akad. **1895**, **104**, IIb, 840; MEYERHOFFER u. SAUNDERS, Zeitschr. phys. Chem. 1899, **28**, 453; **31**, 370. Die Untersuchung der Gleichgewichte zwischen reziproken Salzpaaren allein (Systeme aus drei Komponenten) sind von großer Bedeutung für die künstliche Darstellung von Mineralien, ebenso in der analytischen Chemie für das richtige Verständnis der Methoden der Umwandlung unlöslicher Systeme in lösliche durch Schmelzung (Siehe MEYERHOFFER, Zeitschr. phys. Chem. **1901**, **38**, 307.)

es hier zu tun haben, sind solche, in denen die Komponenten von reziproken Salzpaaren gebildet werden.

Es ist jedoch zu beachten, daß die vier Salze, welche zwei reziproke Salzpaare bilden, nicht ein System von vier, sondern nur von drei Komponenten bilden. Dies wird man verstehen, wenn man sich erinnert, daß nur so viel Bestandteile als Komponenten gewählt werden dürfen, als erforderlich sind, um die Zusammensetzung aller anwesenden Phasen ausdrücken zu können (S. 8). Man wird finden, daß sich die Zusammensetzung eines jeden der vier Salze, die zusammen anwesend sein können, durch drei derselben ausdrücken läßt. So können wir z. B. bei den vier Salzen NH_4Cl, $NaNO_3$, NH_4NO_3, NaCl die Zusammensetzung von NH_4Cl durch $NH_4NO_3 + NaCl - NaNO_3$ oder die Zusammensetzung von $NaNO_3$ durch $NH_4NO_3 + NaCl - NH_4Cl$ ausdrücken. In allen diesen Fällen müssen, wie man sieht, negative Mengen der einen oder anderen Komponente angewandt werden, was aber, wie wir wissen (S. 8), durchaus zulässig ist. Die Anzahl der Komponenten ist daher drei, und es ist einerlei, welche drei von den vier Salzen man wählt.

Da also zwei reziproke Salzpaare nur drei Komponenten oder unabhängig variable Bestandteile bilden, so ist noch eine weitere Komponente erforderlich, um ein System aus vier Komponenten zu bekommen. Als solche wollen wir das Wasser wählen.

Umwandlungspunkt. — Bei der Bildung von Doppelsalzen aus zwei einfachen Salzen existiert, wie wir gesehen haben, ein Punkt — der fünffache Punkt —, bei welchem fünf Phasen koexistieren können. Dieser Punkt ist, wie wir weiter gesehen haben, ein Umwandlungspunkt. Auf der einen Seite desselben ist das Doppelsalz, auf der anderen Seite sind die beiden einfachen Salze in Berührung mit Lösung das stabile System. Ein ähnliches Verhalten zeigen die reziproken Salzpaare. Die Systeme aus vier Komponenten, zwei reziproken Salzpaaren und Wasser, können zur Bildung eines invarianten Systems führen, in welchem sechs Phasen, nämlich vier feste Salze, Lösung und Dampf koexistieren können. Die Temperatur, bei welcher dies möglich ist, bildet einen sechsfachen Punkt. Auch dieser sechsfache Punkt ist ein Umwandlungspunkt. Auf der einen Seite desselben ist das eine Salzpaar, auf der anderen Seite das reziproke Salzpaar in Berührung mit Lösung stabil.

Der sechsfache Punkt ist der Durchschnittspunkt der Kurven von sechs univarianten Systemen. Diese Kurven sind vier Löslichkeitskurven, jede mit drei festen Phasen, eine Dampfdruckkurve für das aus zwei reziproken Salzpaaren und Dampf bestehende System und eine Umwandlungskurve für das aus zwei reziproken Salzpaaren und Lösung bestehende kondensierte System. Wenn wir die dampfförmige Phase vernachlässigen und unter dem Atmosphärendruck (in offenen Gefäßen) arbeiten, so finden wir, daß der Umwandlungspunkt der Durchschnittspunkt von vier Löslichkeitskurven ist.

Ebenso wie bei den Systemen aus drei Komponenten die Anwesenheit eines der einfachen festen Salze neben dem festen Doppelsalze, Lösung und Dampf erforderlich ist, um ein univariantes System zu geben, so ist auch in den Systemen aus vier Komponenten die Anwesenheit eines dritten Salzes als feste Phase neben einem der Salzpaare erforderlich. In dem oben erwähnten Falle der reziproken Salzpaare würde der Umwandlungspunkt der Durchschnittspunkt der vier Löslichkeitskurven der Systeme mit den folgenden Gruppen von Salzen als feste Phasen sein: Unter dem Umwandlungspunkt: $NH_4Cl + NaNO_3 + NaCl$; $NH_4Cl + NaNO_3 + NH_4NO_3$; über dem Umwandlungspunkt: $NaCl + NH_4NO_3 + NaNO_3$; $NaCl + NH_4NO_3 + NH_4Cl$. Hieraus ist zu ersehen, daß die beiden Salze NH_4Cl und $NaNO_3$ unter dem Umwandlungspunkt, aber nicht über demselben nebeneinander in Berührung mit Lösung koexistieren können. Dieser Umwandlungspunkt ist in diesem Beispiele bisher nicht ermittelt worden.

Bildung von Doppelsalzen. — In allen Fällen von Systemen aus vier Komponenten, welche bisher untersucht worden sind, waren die Umwandlungspunkte nicht Punkte, bei denen ein Salzpaar in das reziproke überging, sondern bei denen ein Doppelsalz entstand. So bilden bei 4,4° Glaubersalz und Kaliumchlorid das Doppelsalz Glaserit und Natriumchlorid:

$$2\,Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O + 3\,KCl = K_3Na(SO_4)_2 + 3\,NaCl + 20\,H_2O \quad .$$

Oberhalb des Umwandlungspunktes würden also $K_3Na(SO_4)_2$, NaCl und KCl vorhanden sein, und man kann annehmen, daß erst bei höherer Temperatur das Doppelsalz auf das Kaliumchlorid nach der Gleichung

$$K_3Na(SO_4)_2 + KCl = 2\,K_2SO_4 + NaCl$$

einwirkt und also das reziproke des ursprünglichen Salzpaares entsteht. Dieser Punkt ist jedoch nicht experimentell realisiert worden[1]).

Umwandlungsintervall. — Wenn ein Doppelsalz beim Umwandlungspunkt mit Wasser in Berührung gebracht wird, so erleidet es, wie wir gelernt haben (S. 174), eine partielle Zersetzung unter Abscheidung eines der beiden einfachen Salze, und erst, wenn ein gewisses Temperaturintervall, das Umwandlungsintervall, durchlaufen ist, kann eine reine gesättigte Lösung erhalten werden. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die reziproken Salzpaare. Wenn eins der Salzpaare beim Umwandlungspunkt mit Wasser in Berührung gebracht wird, so wirken die Salze aufeinander ein und eins der Salze des andern reziproken Salzpaares wird abgeschieden. Dies findet innerhalb eines gewissen Temperaturintervalls statt, und erst, wenn dies durchlaufen ist, ist es möglich, eine nur für das eine Salzpaar gesättigte Lösung darzustellen. Bei Ammoniumchlorid und Natriumnitrat ist die untere Grenze des Umwandlungsintervalls 5,5°. Oberhalb dieser Temperatur und bis zum (unbekannten) Umwandlungspunkt entsteht daher aus Ammoniumchlorid und Natriumnitrat in Berührung mit Wasser durch doppelte Zersetzung ein drittes festes Salz, und zwar Natriumchlorid[2]).

Graphische Darstellung. — Für die graphische Darstellung von Systemen aus vier Komponenten können vier Achsen gewählt werden, die sich in einem Punkt wie die Kanten eines regelmäßigen Oktaeders (Fig. 122) schneiden[3]). Auf diesen verschiedenen Achsen werden die Mengen der verschiedenen Salze in Äquivalenten oder Gramm-Molekülen gemessen.

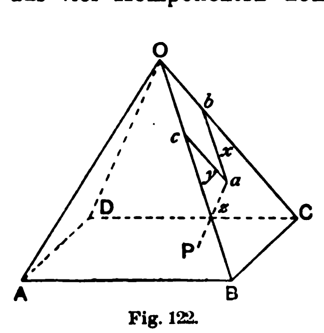


Fig. 122.

Um ein System darzustellen, welches aus x Äquivalenten des Satzes B, y Äquivalenten des Salzes C und z Äquivalenten des Salzes D in einer gegebenen Menge Wasser besteht (wenn B, C und D drei von den vier reziproken Salzen bedeuten), mißt man auf OB und OC Längen ab, die beziehungsweise gleich x und y sind. Der Durchschnittspunkt a (Fig. 122) dieser zu OC und OB parallelen Ordinaten repräsentiert eine Lösung, die x Äquivalente B und y Äquivalente C enthält ($ab = x$; $ac = y$). Von a wird eine Linie aP parallel zu OD und gleich z gezogen. P repräsentiert dann die Lösung von der genannten Zusammensetzung.

Es ist jedoch gebräuchlich, nicht die dreidimensionale Figur, sondern ihre Horizontalprojektion und Vertikalprojektion zu benutzen. Wenn Fig. 122 auf die

---

1) Siehe MEYERHOFFER, Zeitschr. phys. Chem. 1899, **28**, 459.

2) Vgl. die reziproken Salzpaare $NaCl + NH_4HCO_3$ (S. 203). In diesem Falle wurde das obere Ende des Umwandlungsintervalls durch Extrapolation der Löslichkeitskurve für $NaHCO_3 + NH_4Cl + NH_4HCO_3$ und $NaHCO_3 + NH_4Cl + NaCl$ bei 32° gefunden (FEDOTIEFF, Zeitschr. phys. Chem. 1904, **49**, 179).

3) LÖWENHERZ, Zeitschr. phys. Chem. 1894, **13**, 464.

Basis des Oktaeders projiziert wird, so entsteht ein Diagramm wie Fig. 123. Die Projektion der Kanten des Oktaeders bilden zwei sich rechtwinklig schneidende Achsen und erzeugen vier Quadranten ähnlich wie diejenigen, die zur Darstellung von ternären Lösungen dienten (S. 171). Hier bedeutet der Punkt a eine ternäre Lösung, die in bezug auf B und C gesättigt ist, und aP quaternäre Lösungen im Gleichgewicht mit denselben beiden Salzen als festen Phasen. Ein solches Diagramm repräsentiert die Gleichgewichtsbedingungen nur für eine bestimmte Temperatur und entspricht daher den isothermischen Diagrammen für ternäre Systeme (S. 171). In einem solchen Diagramm für vier Komponenten repräsentiert eine Fläche, weil Temperatur und Druck konstant sind (offene Gefäße), eine Lösung im Gleichgewicht mit nur einer festen Phase, eine Linie eine Lösung im Gleichgewicht mit zwei festen Phasen und ein Punkt eine Lösung im Gleichgewicht mit drei festen Phasen.

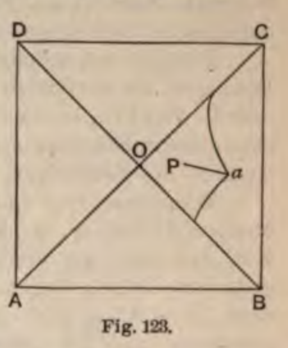


Fig. 123.

Beispiel. — Als Beispiel des vollständigen isothermischen Diagramms mag dasjenige für das Gleichgewicht in dem Systeme dienen, welches aus Wasser und dem reziproken Salzpaare Natriumsulfat-Kaliumchlorid bei 0° (Fig. 124) gebildet wird [1]). Die Mengen der verschiedenen Salze sind auf den vier Achsen gemessen, und die Zusammensetzung der Lösung ist in äquivalenten Gramm-Molekülen auf 1000 Gramm-Moleküle Wasser ausgedrückt [2]).

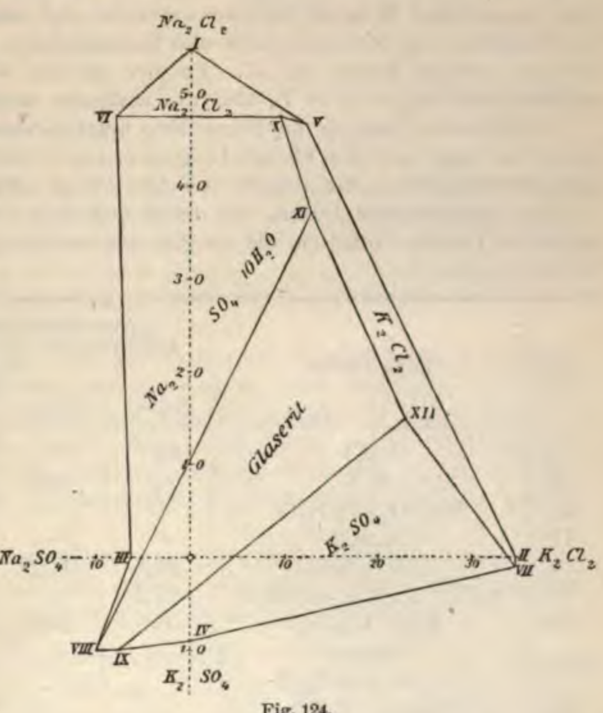


Fig. 124.

Der Umriß der Figur repräsentiert vier ternäre Lösungen, in denen die betreffenden Salze einen gemeinsamen sauren oder basischen Bestandteil haben, nämlich Natriumchlorid-Natriumsulfat, Natriumsulfat-Kaliumsulfat, Kaliumsulfat-Kaliumchlorid, Kaliumchlorid-Natriumchlorid. Diese vier Paare von Kurven sind daher denjenigen ähnlich, welche im vorigen Kapitel diskutiert worden sind. Im Falle von Natriumsulfat und Kaliumsulfat entsteht ein Doppelsalz, Glaserit, $K_3Na(SO_4)_2$. Ob der Glaserit wirklich eine bestimmte Verbindung ist oder nicht, ist immer noch etwas zweifelhaft, da man isomorphe Mischungen von Na_2SO_4

[1]) Meyerhoffer u. Saunders, Zeitschr. phys. Chem. 1899, **28**, 479.

[2]) Da die Mengen der Salze in äquivalenten Anzahlen von Gramm-Molekülen ausgedrückt werden sollen, so muß das Molekül von Natriumchlorid und Kaliumchlorid verdoppelt werden, damit es dem Natriumsulfat und dem Kaliumsulfat äquivalent ist.

und K_2SO_4 erhalten hat. Nach VAN'T HOFF und BARSCHALL[1]) ist Glaserit eine isomorphe Mischung; GOSSNER[2]) dagegen nimmt für die Individualität des Glaserits die Formel $K_3Na(SO_4)_2$ an. Punkt VIII und Punkt IX repräsentieren Lösungen, die in bezug auf Glaserit und Natriumsulfat, beziehungsweise Glaserit und Kaliumsulfat gesättigt sind.

Die Linien, welche von diesen Grenzkurven nach innen gehen, repräsentieren Lösungen, die drei Salze enthalten, aber in Berührung mit nur zwei festen Phasen, und die Punkte, in denen drei Linien zusammentreffen oder in denen drei Felder zusammentreffen, repräsentieren Lösungen im Gleichgewicht mit drei festen Phasen, nämlich mit denjenigen, welche den drei zusammentreffenden Feldern angehören.

Wenn man eine Lösung repräsentieren will, die von den drei Salzen z. B. die Mengen 51 Na_2Cl_2, 9,5 K_2Cl_2, 3,5 K_2SO_4 enthält, so begegnet man der Schwierigkeit, daß zwei von den Salzen, Natriumchlorid und Kaliumsulfat, auf entgegengesetzten Achsen liegen. Um diese Schwierigkeit zu überwinden, wird die Differenz $51 - 3{,}5 = 47{,}5$ genommen und auf der Achse des Natriumchlorids abgemessen, und die Lösung wird daher durch den Punkt 47,5 Na_2Cl_2, 9,5 K_2Cl_2 repräsentiert. Um daher die Menge des anwesenden Kaliumsulfats aus einem solchen Diagramm zu finden, muß man die Gesamtzahl der Salzmoleküle in der Lösung kennen. Wenn diese bekannt ist, hat man nur nötig, von ihr die Summe der Moleküle von Natriumchlorid und Kaliumchlorid abzuziehen, und das Resultat ist gleich der doppelten Anzahl der Kaliumsulfatmoleküle. So ist in dem angeführten Beispiel die Gesamtzahl der Salzmoleküle 64. Die Anzahl der Moleküle von Natriumchlorid und Kaliumchlorid, wie man sie aus dem Diagramm ablesen würde, ist 57. Folglich ist die doppelte Anzahl der Kaliumsulfatmoleküle $64 - 57 = 7$, also die wirkliche Anzahl derselben 3,5.

Eine andere Methode der Darstellung besteht darin, daß man die Mengen von nur zweien der Salze in einem ebenen Diagramm angibt und die Gesamtzahl der Moleküle auf einer vertikalen Achse abmißt. Auf diese Weise erhält man ein räumliches Modell.

Die numerischen Daten, aus denen Fig. 124 konstruiert wurde, sind in der folgenden Tabelle enthalten, die die Zusammensetzung der verschiedenen Lösungen bei 0° angibt[3]):

Punkt	Feste Phasen	Zusammensetzung der Lösung in Gramm-Mol. auf 1000 Gramm-Mol. Wasser				Gesamtzahl der Salzmoleküle
		Na_2Cl_2	K_2Cl_2	Na_2SO_4	K_2SO_4	
I.	NaCl	55	—	—	—	55
II.	KCl	—	34,5	—	—	34,5
III.	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$	—	—	6	—	6
IV.	K_2SO_4	—	—	—	9	9
V.	NaCl: KCl	46,5	12,5	—	—	59
VI.	NaCl: $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$	47,5	—	8	—	55,5
VII.	KCl: K_2SO_4	—	34,5	—	1	35,5
VIII.	Glaserit, $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$	—	—	10	10	20
IX.	Glaserit; K_2SO_4	—	—	7,5	10	17,5
X.	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$; KCl; NaCl	51	9,5	—	3,5	64
XI.	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$; KCl; Glaserit	40,5	13	—	3,5	57
XII.	K_2SO_4; KCl: Glaserit	18	23	—	3	44

[1]) Sitz.-Ber. der kgl. preuß. Akad. der Wiss. 1903, S. 359. VAN'T HOFF: „Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen" I, 34 (Braunschweig, 1905).

[2]) Zeitschr. f. Kristallographie 1904, **39**, 155.

[3]) MEYERHOFFER u. SAUNDERS, Zeitschr. phys. Chem. 1899, **28**, 479.

iesem Diagramm sind die Bedingungen, unter denen die Salze können, ohne weiteres zu entnehmen. So ist z. B. aus Fig. 124 zu laß bei 0° Glaubersalz und Kaliumchlorid zusammen als „Boden-en Lösung existieren können, nämlich in Berührung mit Lösungen, Zusammensetzung X—XI besitzen. Diese Temperatur muß daher Umwandlungspunkt dieses Salzpaares liegen (S. 199). Wird die Tem-4,4° erhöht, so bewegt sich III—XI so, daß der Punkt XI unkt X zusammenfällt. Bei treffen daher bei 4,4° vier nmen, nämlich für Glauber-chlorid, Glaserit und Natrium-ese vier Salze können aber nur beim Umwandlungspunkt so daß 4,4° die Umwand-atur des Salzpaares Glauber-ichlorid ist. Bei höheren en bewegt sich die Linie och weiter nach links, so d für Glaubersalz von dem aliumchlorid vollständig ge-. Dies beweist, daß bei en oberhalb des Umwand-s das Salzpaar Glaubersalz-id in Gegenwart von Lösung ren kann.

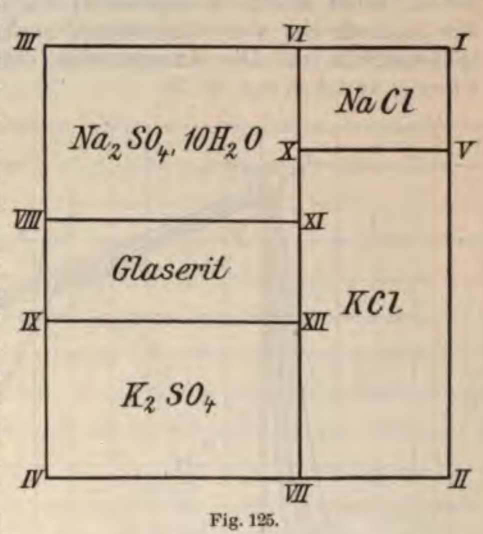


Fig. 125.

nur die gegenseitigen Beziehungen der verschiedenen Bestandteile und ngen der Koexistenz (Paragenese) angegeben werden sollen, so kann eres Diagramm als das in Fig. 124 gegebene benutzt werden. Wenn urven von Fig. 124 so gezogen werden, daß sie sich unter rechten neiden, so erhält man eine ähnliche Figur wie 125, in welcher die Ziffern denen in Fig. 124 entsprechen.

niaksodaprozeß. — Eine der wichtigsten Anwendungen der Phasen-ysteme von vier Komponenten mit reziproken Salzpaaren ist neuer-. P. Fedotieff[1]) in seinen Untersuchungen über die Bedingungen der n Natriumkarbonat durch den sogenannten Ammoniaksodaprozeß s Verfahren) gemacht worden[2]). Dieses Verfahren besteht bekannt-daß man in eine mit Ammoniak gesättigte Kochsalzlösung Kohlen-itet.

Verschiedenheiten auch in den Einzelheiten des Prozesses, wie er lenen Fabriken ausgeführt wird, existieren mögen, die Reaktion, ganzen Prozesse zugrunde liegt, ist die durch die Gleichung

$$NaCl + NH_4HCO_3 = NaHCO_3 + NH_4Cl$$

doppelte Zersetzung. Wir haben es daher hier auch mit reziproken n zu tun, deren Verhalten auf den unmittelbar vorhergehenden Seiten orden ist. Allein der vorliegende Fall ist insofern einfacher als der res $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O + KCl$, als unter den Versuchsbedingungen ate noch Doppelsalze auftreten. Da das Studium der Reaktion da-wert wird, daß Ammoniumbikarbonat in Lösung unter dem Atmo-

hr. phys. Chem. 1904, **49**, 162; Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, **17**, 1644.
nderer technischer Prozeß, bei dem die Phasenregel gute Dienste leistet, ist die der Alkalisalze (G. Bodländer, Zeitschr. f. Elektrochem. 1905, **11**, 186; selbst, 418.

sphärendruck bei Temperaturen über 15° eine Zersetzung erleidet, so wurde diese Temperatur gewählt, um die Gleichgewichtsbedingungen eingehend zu studieren. Weil ferner BODLÄNDER[1]) gezeigt hat, daß die Bikarbonate nur dann eine bestimmte Löslichkeit besitzen, wenn der Druck des Kohlendioxyds in der Lösung einen bestimmten Wert hat, so wurden die Messungen der Löslichkeit in Lösungen ausgeführt, die mit dem Gas gesättigt waren. Dieses bildet jedoch keine weitere Komponente, da vorausgesetzt wird, daß die Summe der Partialdrucke von Kohlendioxyd und von Wasserdampf gleich einem Atmosphärendruck ist. Die Konzentration des Kohlendioxyds ist daher nicht unabhängig variabel (vgl. S. 7).

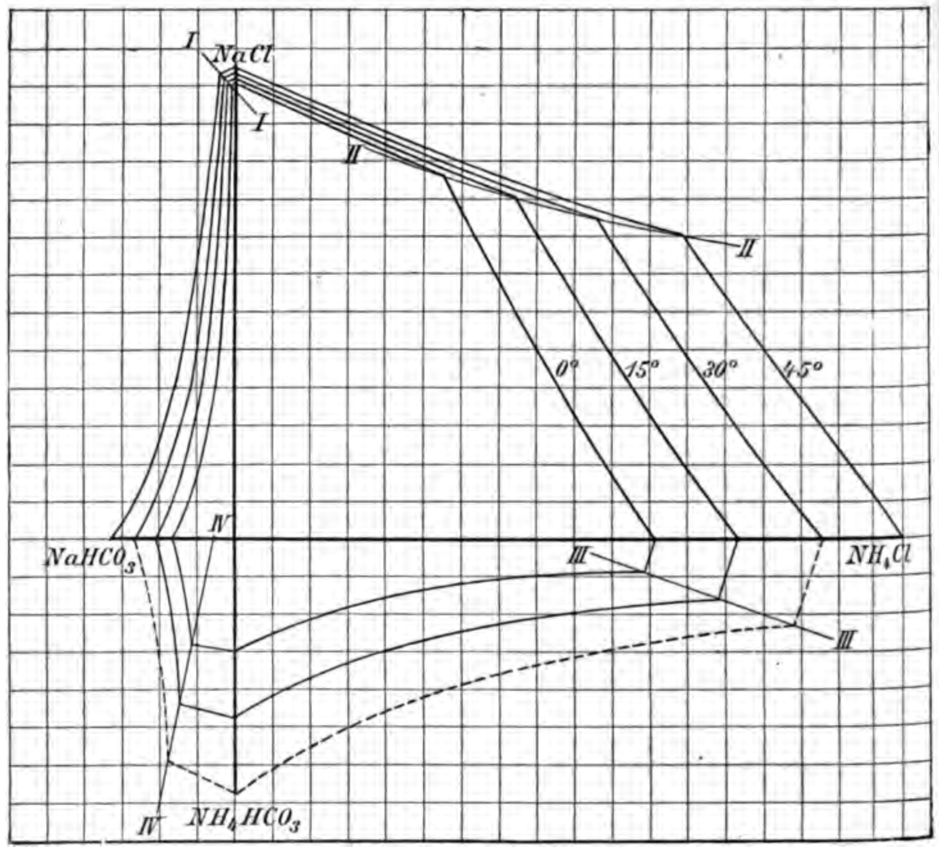


Fig. 126.

Um die für eine Diskussion der Bedingungen der Sodabildung nach dem Ammoniaksodaprozeß nötigen Daten zu erhalten, wurden zunächst Löslichkeitsbestimmungen für die vier Salze NaCl, NH_4Cl, NH_4HCO_3 und $NaHCO_3$, erst einzeln und dann paarweise, ausgeführt. Die erhaltenen Resultate sind graphisch dargestellt in Fig. 126, die ein isothermisches Diagramm ähnlich wie das in Fig. 124 gegebene ist. Die Punkte I, II, III und IV repräsentieren die Zusammensetzung von Lösungen im Gleichgewicht mit je zwei festen Salzen. Wir haben aber auf S. 199 gesehen, daß der Umwandlungspunkt, wenn man unter konstantem Druck (Atmosphärendruck) arbeitet, der Durchschnittspunkt von vier Löslichkeitskurven ist, von denen jede die Zusammensetzung von Lösungen im Gleichgewicht mit je drei festen Salzen repräsentiert, nämlich mit einem von den

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 1900, 35, 32.

proken Salzpaaren nebst einem dritten Salz. Da sich nun ergab, daß bei nperaturen zwischen 0° und 30° das stabile Salzpaar Natriumbikarbonat und moniumchlorid ist, so wurde die Zusammensetzung von Lösungen ermittelt, die nit $NaHCO_3 + NH_4Cl + NH_4HCO_3$ und 2. mit $NaHCO_3 + NH_4Cl + NaCl$ als en Phasen im Gleichgewicht sind. Unter den Versuchsbedingungen ($t = 15°$) nen festes Natriumchlorid und Ammoniumbikarbonat nicht in Berührung mit ung koexistieren. Diese Bestimmungen gaben dann die zur Konstruktion des ständigen isothermischen Diagramms, Fig. 127, erforderlichen Daten. Die ntigsten numerischen Daten, aus denen diese Figur konstruiert wurde, sind in folgenden Tabelle gegeben (Temperatur 15°).

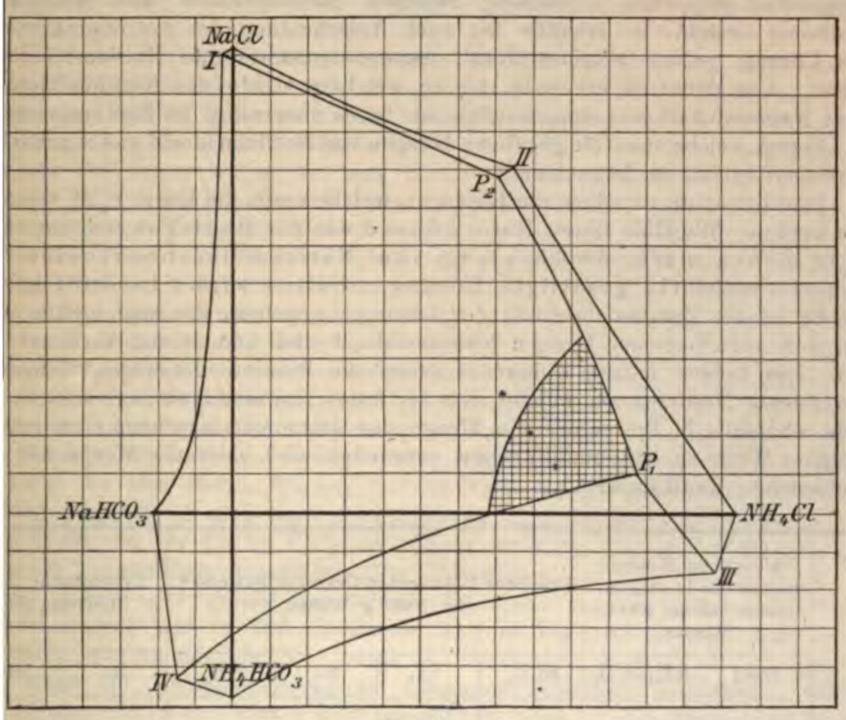


Fig. 127.

kt	Feste Phasen	Zusammensetzung der Lösung in Gramm-Mol. auf 1000 Gramm Wasser			
		$NaHCO_3$	$NaCl$	NH_4HCO_3	NH_4Cl
-	$NaHCO_3$	1,08	—	—	—
-	$NaCl$	—	6,12	—	—
-	NH_4HCO_3	—	—	2,36	—
-	NH_4Cl	—	—	—	6,64
I.	$NaHCO_3$; $NaCl$	0,12	6,06	—	—
I.	$NaCl$; NH_4Cl	—	4,55	—	3,72
I.	NH_4Cl; NH_4HCO_3	—	—	0,81	6,40
'.	$NaHCO_3$; NH_4HCO_3	0,71	—	2,16	—
1	$NaHCO_3$; NH_4HCO_3; NH_4Cl	0,93	0,51	—	6,28
2	$NaHCO_3$; $NaCl$; NH_4Cl	0,18	4,44	—	3,73

Was die durch P_1 repräsentierte Lösung betrifft, so mag bemerkt werden, daß sie eine inkongruent gesättigte Lösung ist (S. 175). Beim isothermischen Eindampfen derselben in Berührung mit den festen Phasen vermindert sich die Menge des festen Ammoniumbikarbonates. Wenn Natriumchlorid zu dieser Lösung hinzugefügt wird, so ändert sich die Zusammensetzung der Lösung, und wenn eine hinreichende Menge Salz hinzugefügt wird, so erhält man die Lösung P_2.

Indem wir uns jetzt der praktischen Anwendung der so erhaltenen Daten zuwenden, wollen wir zunächst untersuchen, welchen Einfluß die Konzentration auf die Ausbeute an Soda ausübt. Da die Reaktion im wesentlichen in einer sogenannten doppelten Umsetzung zwischen Natriumchlorid und Ammoniumbikarbonat besteht, so erhalten wir nach Ausscheidung des Natriumbikarbonats eine Lösung, welche Natriumchlorid, Ammoniumchlorid und Natriumbikarbonat enthält. Um daher zu ermitteln, bis zu welchem Grade das Natriumchlorid in festes Natriumbikarbonat umgewandelt ist, ist es notwendig, die Zusammensetzung der Lösung, welche man für gegebene Mengen von Natriumchlorid und Ammoniumbikarbonat erhält, zu betrachten.

Man betrachte vor allem die Lösungen, welche durch die Kurve P_2P_1 repräsentiert werden. Mit Hilfe dieser Kurve können wir die Bedingungen angeben, unter denen nach Abscheidung von Natriumbikarbonat eine mit Ammoniumchlorid gesättigte Lösung erhalten wird. In der folgenden Tabelle ist die Zusammensetzung der Lösungen gegeben, die man erhält, wenn man von verschiedenen Mengen Natriumchlorid und Ammoniumbikarbonat ausgeht. Die beiden letzten Kolumnen geben die Prozente derjenigen Menge des verwendeten Natriums an, welche sich als festes Natriumbikarbonat ausscheiden, sowie, ebenfalls in Prozenten, die Menge des Ammoniumbikarbonats, welche in nutzbarer Weise in Natriumbikarbonat verwandelt wird, oder die Menge des ausgeschiedenen Radikals HCO_3.

	Anfängliche Konzentration der Lösungen: Gramm Salz auf 1000 g Wasser		Erhaltene Lösungen in Grammäquivalenten für 1000 g Wasser				Prozentische Ausnützung für	
	NaCl	NH_4HCO_3	HCO_3	Cl	Na	NH_4	Na	NH_4
P_2	479	295	0,18	8,17	4,62	3,73	43,4	95,1
—	448	360	0,31	7,65	3,39	4,56	55,7	93,4
—	417	431	0,51	7,13	2,19	5,45	69,2	90,5
P_1	397	496	0,92	6,79	1,44	6,28	78,8	85,1

Je größer der Überschuß von Natriumchlorid ist, desto größer ist, wie aus dieser Tabelle zu ersehen ist, die prozentische Ausnützung des Ammoniaks (Punkt P_2), und je mehr die Menge des Natriumchlorids abnimmt, desto mehr nimmt die Menge des in Bikarbonat verwandelten Natriumchlorids zu, dagegen nimmt die Ausnützung des Ammoniumbikarbonats ab, d. h. im letzteren Falle wird weniger Natriumbikarbonat ausgeschieden oder es bleibt mehr von demselben in der Lösung.

Man betrachte jetzt in derselben Weise die Bedingungen, welche wir für Lösungen erhalten, die durch die Kurve P_1 IV dargestellt werden, welche die Zusammensetzung von Lösungen angibt, die gleichzeitig in bezug auf Natriumbikarbonat und Ammoniumbikarbonat gesättigt sind. In diesem Falle erhalten wir die folgenden Resultate:

Anfängliche Konzentration der Lösungen: Gramm Salz in 1000 g Wasser		Erhaltene Lösungen in Grammäquivalenten für 1000 g Wasser				Prozentische Ausnützung für	
NaCl	NH_4HCO_3	HCO_3	Cl	Na	NH_4	Na	NH_4
397	496	0,92	6,79	1,44	6,28	78,8	85,1
351	446	0,99	6,00	1,34	5,65	77,7	82,5
316	412	1,07	5,41	1,27	5,21	76,4	79,5
294	389	1,12	5,03	1,23	4,92	75,5	75,1
234	327	1,30	4,00	1,16	4,14	71,0	68,6

Vie aus dieser Tabelle hervorgeht, übt die Verminderung der relativen : des Natriumchlorids nur einen geringen Einfluß auf die Ausnützung dieses aus, dagegen ist sie von einer schnellen Abnahme in der nutzbaren Umung des Ammoniumkarbonats begleitet. Was die Nutzbarmachung des ms betrifft, so sehen wir, daß sie ihr Maximum beim Punkt P_1 erreicht aß sie sowohl mit Zunahme als auch mit Abnahme der relativen Menge erwendeten Natriumchlorids abnimmt, und zwar im ersteren Falle schneller ı letzteren. Die Nutzbarmachung des Ammoniumbikarbonats andererseits r Maximum beim Punkt P_2 und nimmt ab, wenn die relative Menge des ıdeten Ammoniumbikarbonats zunimmt. Da nun Natriumchlorid im Vermit Ammoniak — selbst wenn dieses regeneriert wird — ein billiges ial ist, so ist es offenbar vorteilhafter, mit Lösungen zu operieren, die reich an Natriumchlorid sind (Lösungen, die durch die Kurve P_1P_2 entiert werden). Diese Tatsache ist auch empirisch festgestellt worden. Venn wir es, wie in der industriellen Praxis, mit Lösungen zu tun haben, icht für zwei Salze, sondern nur für Natriumbikarbonat gesättigt sind, so et ein, daß es sich dann um Lösungen handelt, deren Zusammensetzung Punkte in der Fläche P_1P_2 I, IV dargestellt wird. Da in der Technik eine :hst vollständige Ausnützung der Materialien erstrebt werden muß, so n die in der Praxis verwendeten Lösungen in der Nähe der Kurven V liegen, wie es der schraffierte Teil in Fig. 127 angibt. Die besten ate, vom technischen Standpunkt aus betrachtet, werden, wie gesagt, erwenn die Zusammensetzung der Lösungen derjenigen nahekommt, welche einen Punkt der Kurve P_2P_1 angegeben wird. Vom chemischen Standaus betrachtet führen nach FEDOTIEFF die Ergebnisse der Versuche zu dem , daß das SOLVAYsche Verfahren, d. h. Einleiten von Kohlendioxyd in eine mmoniak gesättigte Lösung von Natriumchlorid, theoretisch weniger gut die neuere Methode von SCHLÖSING, welche darin besteht, daß Natriumd und Ammoniumbikarbonat mit Wasser zusammengebracht werden[1]).

Darstellung von Bariumnitrit. — Auch die Darstellung von Bariumnitrit doppelte Umsetzung von Bariumchlorid und Natriumnitrit mag hier erwerden[2]).

)ie Reaktion, mit der wir es hier zu tun haben, wird durch die Gleichung

$$BaCl_2 + 2\,NaNO_2 = 2\,NaCl + Ba(NO_2)_2$$

drückt. Es wurde gefunden, daß bei gewöhnlicher Temperatur NaCl und $)_2)_2$ das stabile Salzpaar bilden. Wenn daher Bariumchlorid mit Natrium-

) Auch die Gleichgewichte zwischen Magnesiumkarbonat und Kaliumkarbonat, obwohl ein reziprokes Salzpaar bilden, mögen hier erwähnt werden; F. AUERBACH, Zeitschr. f. chem. 1904. **10**, 161.

) O. N. WITT u. K. LUDWIG, Ber. 1903, **36**, 4384; W. MEYERHOFFER, daselbst, 1904, 1, 1116.

nitrit und einer solchen Menge Wasser, die zur vollständigen Lösung nicht hinreicht, zusammengebracht wird, so findet die Umwandlung in das stabilere Salzpaar statt und Natriumchlorid und Bariumnitrit werden ausgeschieden. Wenn sich aber ein stabiles Salzpaar in seinem Umwandlungsintervall befindet (S. 200), so wird, wie wir gesehen haben, noch ein drittes Salz ausgeschieden, und zwar in diesem Falle Bariumchlorid. Wenn wir also Bariumchlorid und Natriumnitrit mit Wasser zusammenbringen, so erhalten wir drei feste Phasen, $BaCl_2$, $NaCl$ und $Ba(NO_2)_2$. Diese drei festen Phasen bilden zusammen mit Lösung und Dampf ein univariantes System, so daß die Zusammensetzung der Lösung bei jeder Temperatur konstant sein muß.

Witt und Ludwig fanden, daß die Anwesenheit von festem Bariumchlorid durch einen Überschuß von Natriumnitrit verhindert werden kann, was nach dem vorhergehenden leicht zu erklären ist. Da die Lösung in Gegenwart der drei festen Phasen bei einer bestimmten Temperatur eine bestimmte Zusammensetzung haben muß, so muß die Hinzufügung von Natriumnitrit zu der Lösung die Auflösung einer äquivalenten Menge Bariumchlorid und die Ausscheidung einer äquivalenten Menge Natriumchlorid + Bariumnitrit zur Folge haben. Durch Hinzufügung von Natriumnitrit in hinreichender Menge kann bewirkt werden, daß Bariumchlorid vom Boden verschwindet und nur das stabile Salzpaar, Natriumchlorid und Bariumnitrit, übrig bleibt. Das Verschwinden des Bariumchlorids aus dem Gemische der festen Phasen wird aber, wie Meyerhoffer hervorhob, nicht durch eine Änderung in der Zusammensetzung der Lösung bewirkt, wobei ein „Aussalzen“ des Bariumchlorids durch Natriumchlorid verhindert wird, sondern im Gegenteil durch die Notwendigkeit, daß die Zusammensetzung der Lösung konstant bleibt.

Bariumkarbonat und Kaliumsulfat. — Diese beiden Salze sind, wie Meyerhoffer[1]) gefunden hat, die stabilen, und zwar bei gewöhnlichen wie auch bei Schmelztemperaturen. Für die gewöhnlichen Temperaturen wies er dies wie folgt nach: eine Lösung mit den Bodenkörpern $K_2SO_4 + K_2CO_3 \cdot 2\,H_2O$ im Überschuß kann nur entweder mit $BaCO_3$ oder $BaSO_4$ in Berührung bleiben, da in einer der beiden Gruppen offenbar das stabile System vorhanden sein muß. Es wurden nun zwei Lösungen, beide mit Überschuß von $K_2SO_4 + K_2CO_3 \cdot 2\,H_2O$ hergestellt, die eine mit $BaCO_3$, die andere mit $BaSO_4$ versetzt, worauf nach einigen Tagen Rührens das $BaSO_4$ vollständig in $BaCO_3$ umgewandelt war, während das $BaCO_3$ ganz unverändert blieb. Somit ist $BaCO_3 + K_2SO_4 + K_2CO_3 \cdot 2\,H_2O$ stabil und daher auch $BaCO_3 + K_2SO_4$. Daß auch bei den Schmelztemperaturen $BaCO_3 + K_2SO_4$ das stabile System ist, wurde durch eine eigene analytische Methode nachgewiesen, die gestattet, K_2CO_3 in einem Gemenge der vier festen Salze nachzuweisen. Diese Analyse zeigte nämlich, daß $BaCO_3 + K_2SO_4$ nach dem Schmelzen und Erstarren nur kleine Mengen von K_2CO_3 enthält, was lediglich darauf zurückzuführen ist, daß $BaCO_3 + K_2SO_4$ beim Schmelzen ein wenig $BaSO_4$ abscheiden, wobei sich natürlich auch eine äquivalente Menge von K_2CO_3 absondert.

Fig. 128 gibt alle in Betracht kommenden Löslichkeiten bei 25° wieder.

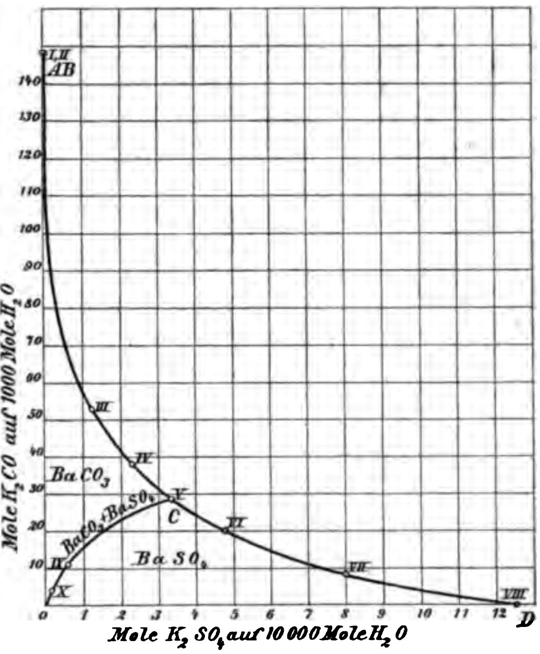
Bei diesem Diagramm ist die Löslichkeit der beiden Ba-Salze vernachlässigt. *A* ist die Löslichkeit von $K_2CO_3 \cdot 2\,H_2O$. Zusatz von $BaCO_3$ ändert dieselbe nicht. *B* ist die Löslichkeit von $K_2CO_3 \cdot 2\,H_2O + K_2SO_4 + BaCO_3$. *A* und *B* fallen fast zusammen, da das K_2SO_4 in der konzentrierten K_2CO_3-Lösung sehr wenig löslich ist. *D* gibt die Konzentration von $K_2SO_4 + BaSO_4$. Der interessanteste Punkt ist *C*. Man erhält diese Lösung, wenn man $BaCO_3 + K_2SO_4$ mit wenig Wasser versetzt, worauf sich, da ein Umwandlungsintervall (S. 200) vorliegt, $BaSO_4$

[1]) W. Meyerhoffer, Zeitschr. f. phys. Chem. 1905, **53**, 513; vgl. auch daselbst 1903, **38**, 307.

sscheidet und eine äquivalente Menge K_2CO_3 in Lösung geht. *C* ist der End-nkt für die Kurve *CO*, welche die GULDBERG-WAAGEsche Kurve genannt wird, il diese beiden Autoren bei ihren Untersuchungen verschiedene Punkte auf rselben bestimmt haben. Sie t für die beiden Bodenkörper CO_3 und $BaSO_4$.

Bei ihren Versuchen fanden ILDBERG und WAAGE das Ver-ltnis $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$ in der Lösung Konst. = 4. Dies Ergebnis jedoch nicht genau, die Kurve) ist keine gerade, bei der ıer Quotient konstant wäre, ndern sie ist gegen die Ab-ssenachse konkav, und zwar i niederen Temperaturen stärker s bei höheren.

Folgende Tabelle gilt für ;°. Die in der ersten Kolumne ehenden römischen Zahlen be-ehen sich auf die Punkte der g. 128. In der zweiten Kolumne ehen die Bodenkörper, in der rletzten die Σk_2, d. h. die enge von ($K_2CO_3 + K_2SO_4$) in olen, die in 1000 Molen H_2O ıthalten sind, in der letzten das erhältnis $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$. Ebenso er-b die Festlegung der GULDBERG-WAAGEschen Kurve für 100°, daß auch da r Quotient $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$ keine Konstante ist, auch wenn er nicht so variierte wie 25°.



(Der größeren Deutlichkeit halber ist die Abszisse zehnmal größer gemacht als die Ordinate.)

Fig. 128.

Zusammenstellung der Löslichkeitsbestimmungen bei 25°.

Bodenkörper	100 g der Lösung enthalten: g K_2CO_3	g K_2SO_4	1000 Mole H_2O enthalten: Mol K_2CO_3	Mol K_2SO_4	Σk_2	$\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$
$K_2CO_3.2aq + BaCO_3$	53,2	—	147,9	—	—	—
$K_2CO_3.2aq + K_2SO_4 + BaCO_3$	53,0	0,023	147,8	0,051	—	—
$K_2SO_4 + BaCO_3$	28,5	0,886	52,58	1,296	—	—
	22,1	1,72	37,79	2,333	—	—
$BaCO_3 + K_2SO_4 + BaSO_4$	17,81	2,485	29,11	3,220	32,32	9,03
$K_2SO_4 + BaSO_4$	12,6	3,92	19,66	4,853	—	—
	5,85	6,76	8,724	7,995	—	—
$K_2SO_4 + BaSO_4$	—	10,76	—	12,47	—	—
$BaCO_3 + BaSO_4$	7,35	0,602	10,43	0,676	11,11	15
	2,85	0,173	3,828	0,184	4,0	21

G. W.sche Kurve bei 100°.

Bodenkörper	1000 Mole H_2O enthalten		Σk_2	$\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$
	Mol K_2CO_3	Mol K_2SO_4		
$BaCO_3 + K_2SO_4 + BaSO_4$	23,0	12,65	35,65	1,82
$BaCO_3 + BaSO_4$	6,28	2,02	8,3	3,1
„ „	3,17	0,851	4,025	3,7

Anhang.

Experimentelle Bestimmung des Umwandlungspunktes.

Zur Bestimmung des Umwandlungspunktes sind zahlreiche Methoden angewandt worden, und die wichtigsten derselben sollen hier kurz beschrieben werden. Zuweilen ist es möglich, in einem bestimmten Falle mehrere Methoden anzuwenden, aber es ist nicht immer eine so brauchbar wie die andere, und die nach verschiedenen Methoden ermittelten Werte für den Umwandlungspunkt sind nicht immer ganz identisch. Ja, die verschiedenen Werte können infolge der Versuchsfehler um mehrere Grade voneinander abweichen[1]). Man muß daher darauf bedacht sein, für jeden Fall die geeignetste Methode zu wählen.

I. **Die dilatometrische Methode.** — Da in den meisten Fällen die Umwandlung beim Umwandlungspunkt von einer merklichen Volumänderung begleitet ist, hat man nur die Temperatur zu ermitteln, bei welcher diese Volumänderung eintritt, um den Umwandlungspunkt zu bestimmen. Zu diesem Zwecke dient das Dilatometer, ein Apparat, der aus einem kugelförmigen oder zylindrischen Gefäß nebst einer angeschmolzenen Kapillarröhre besteht und eine Art langes Thermometer bildet (Fig. 129). Etwas von der zu untersuchenden Substanz wird durch die Röhre *B* in das Gefäß *A* gebracht und die Röhre wird dann zugeschmolzen. Der Rest des Gefäßes und ein kleiner Teil der Kapillarröhre wird dann mit einer Flüssigkeit gefüllt, die auf die zu untersuchende Substanz keine chemische Wirkung ausübt. Dagegen kann eine Flüssigkeit verwendet werden, welche die Substanz löst, da, wie wir gesehen haben (S. 44), die Umwandlung beim Umwandlungspunkt in der Regel durch die Anwesenheit eines Lösungsmittels beschleunigt wird. Anderseits darf sich die Flüssigkeit nicht in der zu untersuchenden Substanz lösen, da hierdurch die Umwandlungstemperatur eine Änderung erleiden würde.

A

B

Fig. 129.

Beim Gebrauch des Dilatometers können zwei verschiedene Methoden befolgt werden. Nach der ersten Methode wird das Dilatometer, welches die bei niedrigeren Temperaturen stabile Form enthält, in einem Thermostaten auf konstanter Temperatur gehalten, bis es die Temperatur des Bades angenommen hat. Dann wird die Höhe des Meniskus an einer Millimeterteilung abgelesen. Die Temperatur des Thermostaten wird dann Grad für Grad erhöht und die Höhe des Meniskus für jeden Grad festgestellt. Wenn nun in dem festen Körper keine Veränderung stattfindet, so ist die Ausdehnung so gut wie gleichförmig oder das Ansteigen des Meniskus ist bei den verschiedenen Temperaturen für jeden Grad fast dasselbe, wie es in Fig. 130 durch die Linie *AB* schematisch dargestellt wird. Beim Passieren des Umwandlungspunktes wird sich jedoch eine mehr oder weniger plötzliche Zunahme in dem Steigen des Meniskus per Grad (Linie *BC*) bemerkbar machen, wenn das spezifische Volum der bei höheren Temperaturen stabilen Form größer

[1]) Siehe Schwarz, Beiträge zur Kenntnis der umkehrbaren Umwandlungen polymorpher Körper (Göttingen, 1892); oder Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte, I. S. 125.

[illegible] Sodann wird die Ausdehnung [illegible] Ebenso wird beim Abkühlen die Kontraktion zunächst gleichförmig sein, beim Umwandlungspunkt aber wird eine verhältnismäßig starke Volumverminderung stattfinden.

Wenn nun die Umwandlung immer unmittelbar nach Erreichung des Umwandlungspunktes eintrâte, so würde in der Tat die [illegible] Ausdehnung und Kontraktion bei derselben Temperatur stattfinden. Es findet [illegible] in der Regel eine Verzögerung statt. Bei steigender Temperatur tritt die relativ starke Ausdehnung erst ein, wenn eine Temperatur erreicht ist, die etwas höher als der Umwandlungspunkt liegt, und bei sinkender Temperatur tritt die Kontraktion bei einer Temperatur ein, die etwas tiefer als der Um- [illegible] Fig. 130 durch die Linien BC und EF aus- [illegible] ändert sich von Fall zu Fall und hängt [illegible] während der das Dilatometer auf konstanter

[illegible] Resultate dienen, die bei Bestimmung des Um- [illegible] bei welchem Natriumsulfat und Magnesium- [illegible] Das Dilatometer war mit einem Gemisch [illegible]

[illegible] der Kapillare	Steigen für 1°
134	
141	7
148	7
154	6
161	7
168	7
241	73
243	2
251	8
259	8

[illegible] also ungefähr bei 21,6° (S. 168).

[illegible] darauf, daß oberhalb und unterhalb des Um- [illegible] einen Form in die andere stattfinden kann, [illegible] die beiden Formen keine Umwandlung er- [illegible] wird daher mit einem Gemisch der stabilen [illegible] geeigneten Flüssigkeit beschickt und dann [illegible] Temperatur eingetaucht. Nachdem es die Tempe- [illegible] von Zeit zu Zeit die Höhe des Meniskus [illegible] Ausdehnung oder Kontraktion stattfindet [illegible] so wird die Temperatur des Thermostaten so [illegible] erreicht wird, bei der eine allmähliche Kon- [illegible] Umwandlungspunkt muß dann zwischen diesen beiden

[illegible] Zeitschr. phys. Chem. 1887, 1, 173.

Temperaturen liegen, und durch Wiederholung der Bestimmungen ist es möglich, den Unterschied der beiden Temperaturen, bei denen Ausdehnung und Kontraktion stattfindet, auf etwa 1° zu reduzieren, also die Temperatur des Umwandlungspunktes auf einen halben Grad genau zu ermitteln. Nach dieser Methode wurde z. B. gefunden, daß der Umwandlungspunkt des Schwefels unter einem Druck von 4 Atm. bei 95,6 liegt[1]). REICHER benutzte ein Gemisch von 1 Teil Schwefelkohlenstoff (als Lösungsmittel für Schwefel) und 5 Teile Terpentin als Meßflüssigkeit. Die Zahlen, welche sich bei diesen Versuchen ergaben, sind die folgenden:

Temperatur 95,1°.

Zeit in Minuten	Niveau der Flüssigkeit
5	343,5
30	340,5
55	335,75
65	333

Temperatur 96,1°.

Zeit in Minuten	Niveau der Flüssigkeit
5	342,75
30	354,75
55	360,5
60	361,5

Temperatur 95,6°.

Zeit in Minuten	Niveau der Flüssigkeit
5	368,75
100	368
110	368,75

Bei einer Temperatur von 95,1° findet Kontraktion statt, d. h. der monokline Schwefel geht in rhombischen Schwefel über, indem das spezifische Volum des ersteren größer ist als das des letzteren. Bei 96,1° dagegen findet Ausdehnung statt, was beweist, daß bei dieser Temperatur der rhombische Schwefel in den monoklinen übergeht. Bei 95,6° findet weder Ausdehnung noch Kontraktion statt. Dies ist daher die Umwandlungstemperatur, und da das Dilatometer zugeschmolzen war, um Verdampfung der Flüssigkeit zu verhindern, so konnte der Druck in demselben dabei gleich vier Atmosphären gemacht werden.

II. Messung des Dampfdruckes. — Im vorhergehenden haben wir wiederholt gesehen, daß die Dampfdrucke der beiden Systeme, welche eine reziproke Umwandlung erleiden, beim Umwandlungspunkt (genauer beim dreifachen bzw. vielfachen Punkt) identisch werden. Daher kann der letztere dadurch bestimmt werden, daß man die Temperatur ermittelt, bei welcher diese

[1]) REICHER, Zeitschr. f. Kristallogr. 1884, 8, 593.

Gleichheit des Dampfdruckes eintritt. Der Apparat, welcher gewöhnlich zu diesem Zwecke benutzt wird, ist das BREMER-FROWEINsche Tensimeter (S. 56).

Diese Methode ist zwar bis jetzt noch nicht auf Systeme fest-fest-Dampf aus einer Komponente, aber in vielen Fällen auf Systeme angewandt worden, die Wasser oder eine andere flüchtige Komponente enthalten. Ein Beispiel wurde bereits im Glaubersalz gegeben (S. 87).

III. Löslichkeitsmessungen. — Die Temperatur des Umwandlungspunktes kann auch durch Löslichkeitsmessungen bestimmt werden, da bei diesem Punkt die Löslichkeit der beiden Systeme identisch wird. Wir haben früher die Anwendung dieser Methode auf Ammoniumnitrat (S. 70), Glaubersalz (S. 84), Astrakanit, Natriumsulfat und Magnesiumsulfat (S. 168) kennen gelernt.

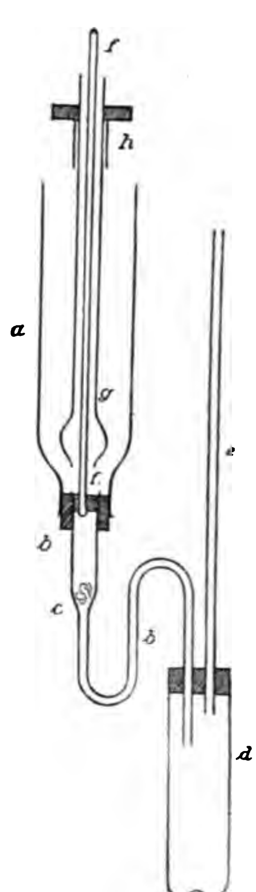


Fig. 131.

Die Löslichkeitsbestimmungen können in verschiedener Weise ausgeführt werden. Eine der einfachsten Methoden, die auch hinreichend genaue Resultate liefert, wenn die Temperatur nicht zu hoch ist oder wenn das Lösungsmittel nicht sehr flüchtig ist, läßt sich in der folgenden Weise ausführen. Die feste Substanz wird fein gepulvert (um den Lösungsprozeß zu beschleunigen) und zusammen mit einer hinreichenden Menge des Lösungsmittels in eine Glasröhre gebracht, die sorgfältig mit einem Glasstopfen verschlossen wird. Der letztere wird von einer Gummikappe von der Form eines Gummifingerlings umschlossen. Die Röhre wird dann in einem Thermostaten, dessen Temperatur sich nicht mehr als um ein oder zwei Zehntel Grad ändert, in Rotation versetzt, bis Sättigung eingetreten ist. Die Lösung wird vermittelst einer Pipette weggenommen, mit der ein Glasröhrchen verbunden ist, welches mit Baumwolle gefüllt ist und als Filter wirkt. Die Lösung wird dann in ein Wägegläschen gebracht und gewogen, und hierauf wird die Menge der darin gelösten Substanz in geeigneter Weise bestimmt.

Für genauere Löslichkeitsbestimmungen, namentlich wenn das Lösungsmittel bei der Versuchstemperatur sehr flüchtig ist, sind andere Methoden vorzuziehen. In Fig. 131 ist der Apparat abgebildet, der von H. GOLDSCHMIDT[1]) benutzt wird und der in dem Laboratorium von VAN'T HOFF ausgedehnte Anwendung findet. Er besteht im wesentlichen aus drei Teilen, dem Rohr *a*, welches das Lösungsmittel und das Salz enthält und am unteren Ende mit einem Gummistopfen verschlossen ist, der gebogenen Röhre *cb* und dem Wägeglas *d*, welches durch *cb* mit *a* verbunden ist. Bei *c* befindet sich als Filter ein Baumwollpfropf. Die Röhre *e* ist unten und oben offen. Der weitere Teil der Röhre *cb*, die durch den Gummistopfen in *a* geht, kann durch einen Stopfen verschlossen werden, der an dem Glasstab *ff* befestigt ist, welcher durch einen hohlen WITTschen Rührer *g* hindurchgeht. Nachdem der Apparat zusammengesetzt ist, wird er in einen Thermostaten gebracht. Wenn die Lösung gesättigt ist, wird der Stopfen der gebogenen Röhre vermittelst des Stabes *ff* gehoben und bei *e* wird eine Saugpumpe angelegt. Die Lösung wird in das Wägeglas *d* gesogen, während das ungelöste Salz durch den Baumwollpfropf bei *c* zurückgehalten wird. Dann wird der Apparat aus dem Thermostaten herausgenommen, das Wägeglas *d* abgenommen und sofort durch einen eingeschliffenen Stopfen

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 1895, **17**, 153.

hlossen. Dann wird es sorgfältig getrocknet, gewogen und sein Inhalt siert.

Eine andere Form wurde dem Löslichkeitsgefäß von MEYERHOFFER und DERS gegeben. Sie ist in Fig. 132 [1]) ab-let. Der Apparat besteht aus einem einzigen und das Umrühren wird durch eine Glas-ube bewirkt.

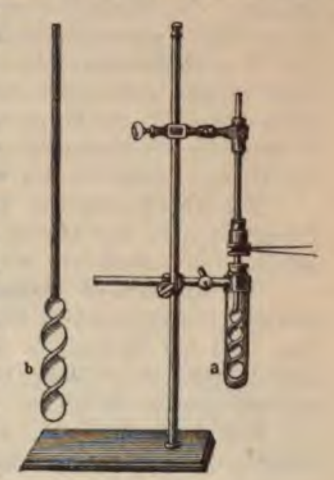


Fig. 132.

Um zu ermitteln, ob die Lösung gesättigt ist, von Zeit zu Zeit die Dichte der Lösung bis Konstanz bestimmt werden. Dies läßt sich sehr em vermittelst der in Fig. 133 [2]) abgebildeten te ausführen. Mit dieser Pipette kann nicht die Lösung aus dem Gefäß herausgenommen, ern zugleich auch das Volum derselben ermittelt en. Sie besteht aus dem weiten Rohr *a*, an es die graduierte Kapillare *b* angeschmolzen die mit der Kappe *c* verschlossen werden kann. das untere Ende der Pipette kann das Rohr *e*, es einen Baumwollenpfropf als Filter enthält, setzt werden. Nachdem die Pipette durch Saugen oberen Ende von *b* gefüllt worden ist, wird der *d* geschlossen und die Kappe *c* auf die Kapil-gesetzt. Der Apparat kann dann gewogen und das Volum der Lösung mit der Teilung ermittelt werden.

Wie bereits hervorgehoben wurde, muß auf die Charakterisierung der festen anz in Berührung mit der Lösung große Sorgfalt verwendet werden.

IV. **Thermometrische Methode.** — Wenn man einer Substanz mäßig und nicht zu schnell Wärme zuführt, so steigt die Tempe-so lange, bis der Schmelzpunkt erreicht ist. Dann bleibt die Tem-ur konstant, bis die feste Substanz vollständig in den flüssigen Zu-übergegangen ist. Wenn ebenso eine Substanz, die eine Umwand-erleiden kann, erhitzt wird, so steigt ebenfalls die Temperatur, bis Umwandlungspunkt erreicht ist. Dann bleibt sie konstant, bis voll-ige Umwandlung stattgefunden hat. Ebenso bleibt die Temperatur Abkühlen an diesem Punkte eine Zeit lang konstant.

Diese Methode wurde zuerst von FRANKENHEIM und von HITTORF vandt und z. B. auch, wie man sich erinnern wird, von RICHARDS der Bestimmung des Umwandlungspunktes von Natriumsulfatdeka-t benutzt (S. 85). Die folgenden Zahlen geben die Resultate, e MEYERHOFFER für die Umwandlung

$$K_2CuCl_4 \cdot 2\,H_2O \rightleftarrows KCuCl_3 + KCl + 2\,H_2O$$

t. Die Temperatur wurde von Minute zu Minute notiert: 95°, 93°, . 91,7°, 92°, 92,3°, 92,4°, 92,2°, 92,2°, 92°, 90,5°, 89° und dann lles Fallen der Temperatur. Hieraus ist zu ersehen, daß der Um-lungspunkt ungefähr 92,2° ist. Man erkennt auch, daß infolge einer gerung der Umwandlung eine geringe Unterkühlung (bis 91,7°) eintrat, daß dann die Temperatur auf den Umwandlungspunkt stieg. Dies ist analog Unterkühlung einer Flüssigkeit.

Fig. 133.

Einen ähnlichen Stillstand in der Temperatur würde man beim Übergang niedrigeren zu höheren Temperaturen beobachten, aber infolge einer Ver-ung in der Umwandlung erhält man nicht immer genau dieselbe Temperatur.

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 1899, **28**, 464.
[2]) MEYERHOFFER u. SAUNDERS, a. a. O. S. 466.

V. **Optische Methode.** — Der Umwandlungspunkt läßt sich zuweilen durch Beobachtung der Temperatur bestimmen, bei welcher die Substanz eine sichtbare Veränderung, z. B. eine Änderung der Farbe oder der Kristallform erleidet. So verwandelt sich die gelbe Farbe des Quecksilberjodids beim Passieren des Umwandlungspunktes in Rot, und die blauen quadratischen Kristalle von Kupfercalciumacetat verwandeln sich in grüne rhombische Kristalle von Kupferacetat und weiße Nadeln von Calciumacetat (S. 163). Ferner können Änderungen in der Doppelbrechung von Kristallen benutzt werden, um die Temperatur des Umwandlungspunktes zu bestimmen. Diese Umwandlungen werden am besten vermittelst des Mikroskops beobachtet.

Zur Regulierung der Temperatur der Substanz dient ein kleines kupfernes Luftbad[1]) oder ein kleiner elektrischer Ofen[2]) oder ein mit Heizflamme versehener Objekttisch am Mikroskop[3]).

VI. **Elektrische Methoden.** — Die elektrischen Methoden zur Bestimmung des Umwandlungspunktes stützen sich zum Teil auf Messungen der Leitfähigkeit, zum Teil auf Messungen der elektromotorischen Kraft. Beide Methoden sind in ihrer Anwendung beschränkt, aber da, wo sie anwendbar sind, liefern sie sehr genaue Resultate.

Die erste Methode, welche in einigen Fällen Anwendung gefunden hat, braucht hier nicht beschrieben zu werden. Die zweite Methode dagegen ist von großem Interesse und von großer Wichtigkeit und muß näher beschrieben werden.

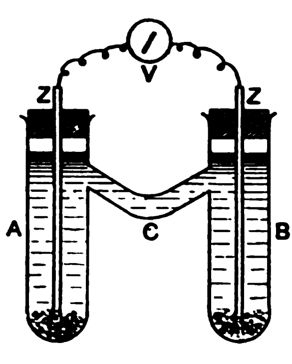


Fig. 134.

Wenn zwei Stücke Zink durch einen leitenden Draht verbunden und in die Lösung eines Zinksalzes, z. B. Zinksulfat, eingetaucht werden, so haben beide Elektroden dasselbe Potential und in dem Verbindungsdraht entsteht kein Strom. Wenn dagegen die Zinkelektroden in zwei Lösungen von verschiedener Konzentration eingetaucht werden, die in getrennten Gefäßen enthalten, aber durch ein gebogenes Rohr verbunden sind, welches mit einer leitenden Lösung gefüllt ist, so sind die Potentiale an den Elektroden nicht mehr gleich und es geht jetzt ein Strom durch den Verbindungsdraht, und zwar geht der Strom in dem Element von der schwächer zu der stärker konzentrierten Lösung.

Je größer der Unterschied in der Konzentration der Lösungen in bezug auf Zinksalz ist, desto größer ist die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden oder desto größer ist die elektromotorische Kraft des Elementes. Wenn die Konzentration der beiden Lösungen identisch wird, so wird die elektromotorische Kraft gleich Null und es geht kein Strom durch den Verbindungsdraht.

Wie diese Methode benutzt werden kann, um den Umwandlungspunkt eines Salzes zu bestimmen, wird man verstehen, wenn man bedenkt, daß beim Umwandlungspunkt die Löslichkeit der beiden Formen identisch wird. So konnte z. B. der Umwandlungspunkt von Zinksulfatheptahydrat in Hexahydrat in folgender Weise bestimmt werden. Das Rohr *A* (Fig. 134) enthält eine gesättigte Lösung des Heptahydrats und etwas festes Salz, das Rohr *B* eine gesättigte Lösung des Hexahydrats und festes Salz. Das Rohr *C* ist ein Verbindungsrohr, welches nach unten gebogen ist, um zu verhindern, daß die Lösungen durch Konvek-

[1] Siehe VAN EYK, Zeitschr. phys. Chem. 1899, **30**, 446.

[2] C. DOELTER, Zeitschr. f. Elektrochem. 1906, **12**, 618; dieses Handb. d. angew. phys. Chem. **2**, 130.

[3] H. SIEDENTOPF, Zeitschr. f. Elektrochem. 1906, **12**, 593; O. LEHMANN, Kristallanalyse, Leipzig 1891, S. 5.

röme vermischt werden. *ZZ* sind zwei in die Lösung eingetauchte Zink-
den. Das Element wird in einen Thermostaten gestellt und die Zink-
den werden mit einem Galvanometer verbunden. Da nun bei Temperaturen
alb des Umwandlungspunktes die Löslichkeit des Hexahydrats (der meta-
n Form) größer ist als die Löslichkeit des Heptahydrats, so entsteht ein
der im Element vom Heptahydrat nach dem Hexahydrat fließt. Wenn
emperatur gesteigert wird und sich dem Umwandlungspunkt nähert, so
sich die Löslichkeiten der beiden Hydrate einander und der Strom wird
schwächer, weil der Unterschied der elektromotorischen Kraft im Element
wird, und wenn der Umwandlungspunkt erreicht wird, so wird die elektro-
sche Kraft gleich Null und der Strom hört auf. Wenn die Temperatur
veiter gesteigert wird, so wird die Löslichkeit des Heptahydrats größer als
slichkeit des Hexahydrats und es entsteht wieder ein Strom, aber in der
engesetzten Richtung. Daher läßt sich durch Ermittelung der Temperatur,
elcher der Strom aufhört, d. h. die elektromotorische Kraft gleich
vird, die Umwandlungstemperatur bestimmen.

ı dem beschriebenen Falle bestanden die Elektroden aus demselben
welches in dem Salz enthalten war. In manchen Fällen, z. B. Natrium-
können Elektroden von dem im Salz enthaltenen Metall nicht verwendet
ı. Trotzdem läßt sich die beschriebene Methode auch in solchen Fällen
en, wenn eine geeignete, nicht polarisierbare Quecksilberelektrode an-
lt wird[1]).

Venn auch kein Strom entsteht, wenn zwei Stücke Zink in dieselbe Zink-
ıng eingetaucht werden, so erhält man doch einen Strom, wenn zwei ver-
ene Metalle oder selbst zwei verschiedene Modifikationen desselben
ls benutzt werden. So entsteht z. B. eine elektromotorische Kraft, wenn
Elektrode von grauem und von weißem Zinn in dieselbe Zinnsalzlösung
ucht werden, aber beim Umwandlungspunkt der beiden Metallformen in-
er wird die elektromotorische Kraft gleich Null. Vermittelst dieser Methode
HEN den Umwandlungspunkt von grauem und weißem Zinn bestimmt (S. 26).

Vgl. VAN'T HOFF, Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, S. 48 ff.; E. COHEN, Zeitschr.
hem. 1894, **14**, 53; 1898, **25**, 300; derselbe u. G. BREDIG, ebenda 1894, **14**, 535; der-
VAN EIJK, ebenda 1899, **30**, 612 u. 623; E. BAUR, ebenda 1895, **18**, 180.

Namenverzeichnis.

Sachverzeichnis.

Verlag von **Johann Ambrosius Barth** in Leipzig.

PLATTNER—RICHTER, Die Probierkunst mit dem Lötrohre oder vollständige Anleitung zu qualitativen und quantitativen Lötrohr-Untersuchungen. 6. Auflage gänzlich umgearbeitet von Professor Dr. Kolbeck. [XVI, 488 Seiten mit 72 Abbildungen.] 1897. M. 10.—; geb. M. 11.—.

Chem. Ind. Das vorliegende Buch ist für jeden Chemiker, der in der Praxis mit Mineraluntersuchungen zu tun hat, ein ganz vorzügliches Lehr- und Nachschlagebuch, das bei sachgemäßer Befolgung der gegebenen Anleitung ein erfolgreiches Arbeiten gewährleistet.

POGGENDORFF's Biographisch-literarisches Handwörterbuch zur Geschichte der exakten Wissenschaften, enthaltend Nachweisungen über Lebensverhältnisse u. Leistungen von Mathematikern, Astronomen, Physikern, Chemikern, Mineralogen, Geologen, Geographen usw. aller Völker und Zeiten. 4 Bände (bis 1904 reichend). M. 157.—; geb. M. 171.—.

Über den Nutzen des Werkes ist kaum etwas hinzuzufügen nötig. Nicht nur wer in einer der exakten Wissenschaften selbst arbeitet, sondern auch wer sich historisch orientieren will, wird es als ein unentbehrliches Hilfsmittel schätzen.

RAMSAY, SIR WILLIAM, Einige Betrachtungen über das periodische System der chemischen Elemente. Vortrag, gehalten auf der 75. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Kassel. [29 S. mit 1 Abb.] 1903. M. 1,—.

Zeitschr. für phys. Chemie: Wie bekannt, hat Ramsay der großen Zahl seiner fundamentalen Entdeckungen eine höchst unerwartete neue hinzugefügt: die fortdauernde Bildung von Helium aus Radium. Man wird daher mit dem lebhaftesten Interesse in diesem Vortrage das Nähere hierüber, sowie über die allgemeinen Betrachtungen entnehmen, welche diese Tatsache bei dem geistvollen englischen Forscher ausgelöst hat.

SCHLOEMILCHs Handbuch der Mathematik. 2. Aufl. Herausgegeben von Prof. Dr. R. Henke und Dr. R. Heger. 3 Bände. Mit vielen Abbildungen im Text und auf Tafeln. 1904. M. 60.—; geb. M. 67,50.

I. Band. Elementarmathematik. [XII, 611 S. mit 321 Fig.] 1904. II. Band. Höhere Mathematik. *I. Teil.* [VIII, 765 S. mit 281 Fig. und 12 Tafeln.] 1904. III. Band. Höhere Mathematik. *II. Teil.* [VIII, 622 Seiten mit 94 Fig. und 20 Tafeln.] 1904.

Zeitschr. f. physikal. Chemie: Man findet die Darstellung überall ungemein schlicht bei aller sachlichen Strenge, und so wird der Jünger, der sich diesen seit der halbvergessenen Schulzeit vom Geruch außerordentlicher Schwierigkeiten erfüllten Hallen, der Not gehorchend, nicht dem eignen Trieb, zu nähern wagt, sich freundlich berührt fühlen von der Unmittelbarkeit, mit der er geführt wird.

Es ist keinem Zweifel unterworfen, daß das bewährte Werk sich auch den neu heranwachsenden Geschlechtern als ein zuverlässiger und verhältnismäßig bequemer Führer bewähren und lieb machen wird.

SODDY, M. A., FREDERICK, Die Radioaktivität vom Standpunkte der Desaggregationstheorie elementar dargestellt. Übersetzt von Prof. G. Siebert. [VI, 216 S., mit 38 Abbild.] 1904. M. 5.60, geb. M. 6.40.

Der Verfasser hat hier eine zusammenhängende Darstellung der bemerkenswerten Reihe von Untersuchungen gegeben, welche Becquerel's bekannte Entdeckung zur Folge hatte. Das Buch ist dazu bestimmt, Studierenden und solchen, die sich im allgemeinen für den Gegenstand interessieren, die Hauptargumente und die wichtigsten experimentellen Daten vorzuführen, durch welche man die Resultate erzielt hat, es dient auch als Einleitung für das Studium ausführlicherer Werke, sowie der Originalabhandlungen von Curie, Rutherford etc.

TAMMANN, GUSTAV, Kristallisieren und Schmelzen. Ein Beitrag zur Lehre der Änderungen des Aggregatzustandes. 8°. [X, 348 S. mit 88 Abb.] 1903. M. 8.—; geb. M. 9.—.

Zeitschrift für Elektrochemie: Veröffentlichte und unveröffentlichte Früchte siebenjähriger experimenteller Arbeiten vereint das vorliegende Werk mit neuen originalen Gedanken zu einem stattlichen Gesamtbild. Es handelt namentlich von dem Studium eines Parameters beim Übergang der beiden Aggregatzustände, dessen Effekt im gewöhnlichen Leben wenig beachtet wird, nämlich des Druckes, der in bedeutsamem Maße nur unter Aufwand großer Experimentierkunst variierbar ist. Derartige Untersuchungen haben den Verf. zu einer neuen Anschauung über die Form der Gleichgewichtskurven geführt, welche den Übergang von kristallisierten (anisotropen) in isotrope (flüssige oder amorphfeste) Körper darstellen.

WAGNER, JULIUS, Über den Anfangsunterricht in der Chemie. Antrittsvorlesung. [37 S.] 190[illegible] M. 1.[illegible]

Das viel umstrittene und moderne Thema findet hier von einem berufenen Vertreter eine eingehende und geistreiche Besprechung. Die Broschüre ist für alle Chemiker von Interesse.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie, unter Mitwirkung von H. Kayser, herausgegeben von K. Schaum. Jährlich 12 Hefte. M. 20.—

Die Zeitschrift ist nicht nur eine Sammelstätte für alle Arbeiten auf wissenschaftlich-photographischem Gebiete, sei es, daß diese die Aufklärung photographischer Vorgänge im weitesten Sinne bezwecken, sei es, daß sie die Anwendungen der Photographie in Wissenschaft und Technik behandeln, sondern wendet ihr Interesse allem zu, was mit der Physik und Chemie der Strahlung mit Einschluß der Elektronenlehre zusammenhängt, und zieht ganz besonders die Spektroskopie in den Bereich ihrer Betrachtungen.

ZSIGMONDY, R., Über Kolloidchemie mit besonderer Berücksichtigung der anorganischen Kolloide. Vortrag in der Sitzung der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe der 78. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Stuttgart am 20. September 1906. In ausführlicher Darstellung. [46 Seiten mit 2 Tafeln in Dreifarbendruck.] 1907. Kart. M. [illegible]

In der vorliegenden Publikation werden einige Fundamentalfragen der Kolloidforschung ausführlicher behandelt, als es in einem Vortrage von 40 Minuten Dauer möglich war. Manchem Leser dürfte als neu die Wiedergabe der in der Versammlung demonstrierten Abbildungen kolloidaler Goldlösungen, ihrer Lichtkegel und ultramikroskopischen Bilder in Dreifarbendruck willkommen sein.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

